

**„MÖSSBAUERUNTERSUCHUNG MAGNETISCHER HYPER-  
FEINFELDER AN ZWEIWERTIGEN EUROPIUM-  
VERBINDUNGEN UNTER HOHEM DRUCK“**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

Abteilung für Physik und Astronomie  
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

von

Mohsen Abd-Elmeguid  
aus Kairo, Ägypten.

Bochum, Januar 1979



**„MÖSSBAUERUNTERSUCHUNG MAGNETISCHER HYPER-  
FEINFELDER AN ZWEIWERSTEN EUROPIUM-  
VERBINDUNGEN UNTER HOHEM DRUCK“**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

Abteilung für Physik und Astronomie  
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

von

Mohsen Abd-Elmeguid  
aus Kairo, Ägypten.

Bochum, Januar 1979



Dissertation eingereicht am  
Tag der mündlichen Prüfung  
Referent  
Korreferent

9. Januar 1979  
7. Februar 1979  
Prof. Dr. G. Kaindl  
Prof. Dr. M. Rosenberg

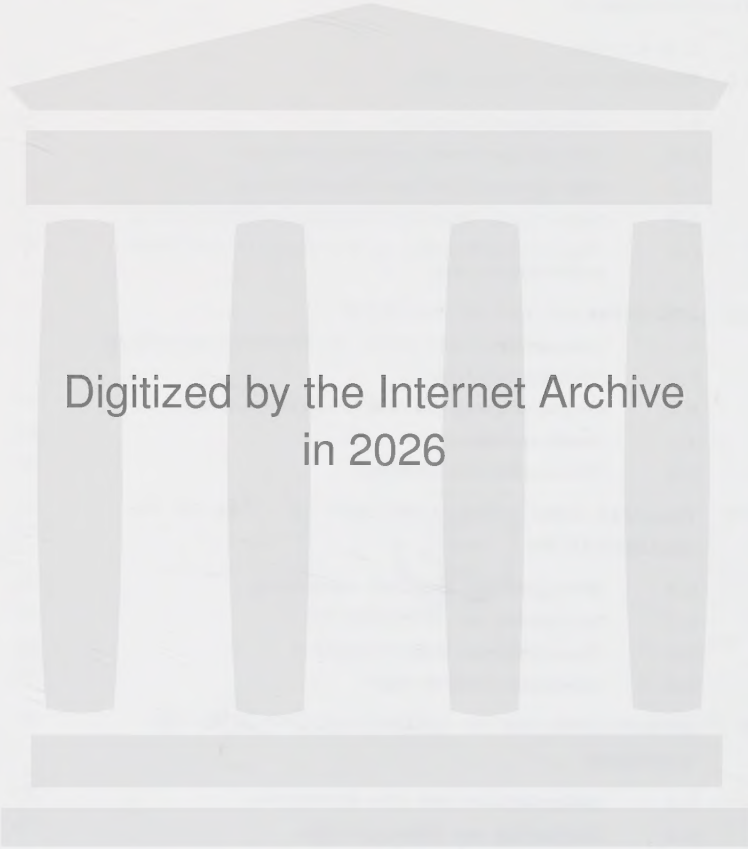
# INHALTSVERZEICHNIS

Seite:

## ZUSAMMENFASSUNG

|       |                                                                        |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------|----|
| I     | EINLEITUNG                                                             | 1  |
| II    | THEORETISCHE GRUNDLAGEN                                                | 4  |
| 2.1   | Isomerieverschiebung                                                   | 4  |
| 2.2   | Elektrische Quadrupolwechselwirkung                                    | 5  |
| 2.3   | Magnetische Hyperfeinwechselwirkung                                    | 7  |
| 2.4   | Magnetische Ordnung in Europium-Chalkogeniden                          | 9  |
| 2.5   | Magnetische Ordnung in intermetallischen Europiumverbindungen          | 12 |
| III   | DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE                                           | 17 |
| 3.1   | Kernphysikalische Daten der Mössbauerresonanzen                        | 17 |
| 3.2   | Probenherstellung                                                      | 17 |
| 3.3   | Druckanordnung für die Mössbauermessungen                              | 19 |
| 3.4   | Druckbestimmung                                                        | 26 |
| 3.5   | Röntgen-Hochdruckkamera                                                | 34 |
| IV    | TRANSFERIERTE HYPERFEINFELDER AN $^{119}\text{Sn}$ IN EU-CHALKOGENIDEN | 37 |
| 4.1   | Meßergebnisse und ihre Auswertung                                      | 37 |
| 4.2   | Diskussion der Meßergebnisse                                           | 44 |
| 4.2.1 | Transferierte Hyperfeinfelder                                          | 44 |
| 4.2.2 | Isomerieverschiebungen                                                 | 49 |
| V     | HYPERFEINFELDER IN INTERMETALLISCHEN EU-VERBINDUNGEN                   | 52 |
| 5.1   | Meßergebnisse und ihre Auswertung                                      | 52 |
| 5.2   | Diskussion der Meßergebnisse                                           | 76 |
| 5.2.1 | Magnetische Hyperfeinfelder                                            | 76 |
| 5.2.2 | Isomerieverschiebungen                                                 | 82 |

## LITERATURVERZEICHNIS



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546403\\_0037](https://archive.org/details/IA41546403_0037)

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Druckabhängigkeit bzw. Volumenabhängigkeit von Hyperfeinwechselwirkungen von zweiwertigen Europium-Verbindungen in magnetisch geordnetem Zustand. Dabei liegt die Betonung auf der Untersuchung der Druckabhängigkeit bzw. Volumenabhängigkeit magnetischer Hyperfeinfelder, wie sie am Kernort von  $^{151}\text{Eu}$  bzw. von diamagnetischem  $^{119}\text{Sn}$  oder  $^{197}\text{Au}$  Sondenatomen vorliegen. Die Messungen wurden mit Hilfe der  $\gamma$ -Resonanz von  $^{151}\text{Eu}$  (21.6 keV),  $^{119}\text{Sn}$  (23.8 keV) und  $^{197}\text{Au}$  (77.4 keV) bei tiefen Temperaturen und bei äußeren Drucken bis zu 65 kbar durchgeführt. Im ersten Teil der Arbeit wird über eine Untersuchung der Volumenabhängigkeiten transferierter Hyperfeinfelder an  $\text{Sn}^{2+}$  Sondenatomen in ferromagnetischem EuS und antiferromagnetischem EuTe, die mit 1 at.%  $\text{Sn}^{2+}$  substituiert waren, berichtet. Mit abnehmendem Volumen nimmt das transferierte Hyperfeinfeld  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  dem Betrage nach 3 mal mehr in EuS als im EuTe zu. Daraus kann auf beträchtliche Beiträge der nächsten Eu-Nachbarn geschlossen werden, was im Gegensatz zu früheren Schlußfolgerungen von Bykovetz /1/ steht. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Variation von  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  als Funktion des Anions in der Serie der Eu-Chalkogeniden (EuS, EuSe und EuTe) und mit den an Eu-Atomen gemessenen  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  in den reinen Eu-Chalkogeniden sowie deren Volumenabhängigkeit, erlaubt Rückschlüsse auf die Art der Transfermechanismen und damit auf die zugrundeliegenden Austauschwechselwirkungen zwischen den Sn bzw. Eu-Ionen und der magnetisch geordneten Matrix. Die Ergebnisse wurden im Zweiparameter-Austauschmodell diskutiert.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Druckabhängigkeit magnetischer Hyperfeinfelder in den intermetallischen Verbindungen  $\text{EuSn}_3$ ,  $\text{EuAl}_2$ ,  $\text{EuAl}_4$ ,  $\text{EuC}_2$  und  $\text{EuCu}_5$ . In allen Fällen wird eine Zunahme des Betrages des effektiven Hyperfeinfeldes  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  am Kernort vom Eu beobachtet. In einer magnetisch verdünnten  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$ -Verbindung wird eine um etwa 50 % reduzierte Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  gefunden. Die Ergebnisse werden zusammen mit der bekannten Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  für  $\text{EuZn}_2$  /2/ unter Berücksichtigung der verschiedenen Beiträge zu  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Druckabhängigkeit des transferierten Hyperfeinfeldes  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  den Hauptbeitrag zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  liefert. Im  $\text{EuSn}_3$  wurde zusätzlich die Druckabhängig-

keit der an den zweimagnetisch inäquivalenten Sn-Plätzen (Sn-I bzw. Sn-II) wirksamen transferierten Hyperfeinfelder untersucht. Aus den sehr unterschiedlichen Druckabhängigkeiten der transferierten Hyperfeinfelder am Sn-I bzw. Sn-II-Platz wird auf eine druckinduzierte Änderung der magnetischen Spinstruktur geschlossen. Die Volumenabhängigkeit des  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  am Sn-I-Platz, zusammen mit der Volumenabhängigkeit des  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  am Eu-Platz, wird unter zu Hilfenahme von ASW Zustandsdichterechnung an  $\text{LaSn}_3$  diskutiert. Die an den  $^{197}\text{Au}$ -Sondenatomen in  $\text{EuAu}_5$  gemessenen Hyperfeinparameter zeigen einen nicht-monotonen Verlauf mit zunehmendem Druck und deuten auf eine druckinduzierte Strukturänderung hin. Schließlich wird über eine röntgenographische Messung der isothermen Kompressibilitäten von  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  mit einer Diamantstempel-Hochdruckkamera berichtet.

## I EINLEITUNG

Mit Hilfe des Mössbauereffektes können die Hyperfeinwechselwirkungen eines Sondenkerns mit den umgebenden Elektronenladungen in einem Festkörper untersucht werden. Dabei können Mössbauermessungen gleichzeitig Informationen über die Ladungsdichte am Kernort (aus der Isomerieverschiebung) und über die Spindichte am Kernort (aus dem magnetischen Hyperfeinfeld) liefern. Sowohl die Isomerieverschiebung als auch das magnetische Hyperfeinfeld hängen im allgemeinen empfindlich von Änderungen der elektronischen Struktur ab, wie sie z.B. durch Änderung des Volumens im Festkörper verursacht werden.

Änderungen von Volumen im Festkörper können auf zwei Wegen erreicht werden:

1) eine "chemisch" induzierte Volumenänderung durch eine Variation der Ionen-Radien und damit des Anion-Kation-Abstandes in der chemischen Verbindung (z.B. in den Eu-Chalkogeniden wächst der Anion-Kation-Abstand von EuS bis EuTe).

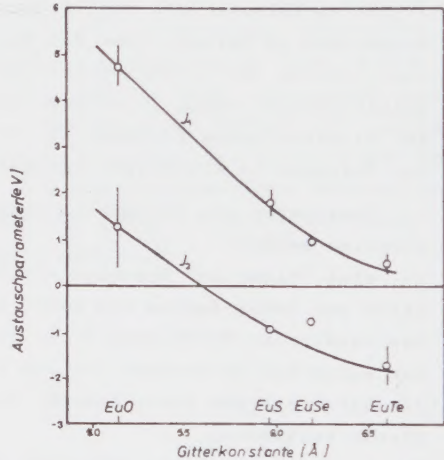
2) Durch Anlegen eines äußeren Druckes an eine bestimmte chemische Verbindung.

Die zweite Methode hat gegenüber der ersten einen entscheidenden Vorteil: Durch äußeren Druck wird nur das Volumen geändert, während im ersten Fall durch die unterschiedliche Kovalenz der Anionen zusätzliche Effekte auftreten.

Die Hochdruck-Mössbauerexperimente bieten die Möglichkeit, die Volumenabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkungen zu untersuchen. Hierbei wird das Gitter als Parameter in einem bestimmten Bereich durch den äußeren Druck variiert. Die Reihe der Eu-Chalkogeniden eignet sich besonders für solche Untersuchungen, da sie 1) eine relativ einfache Kristallstruktur vom NaCl-Typ besitzen und 2) aufgrund des  $\text{Eu}^{2+} 8S_{7/2}$  Grundzustandes (magnetisches Moment ist reines Spinnmoment) Modellsubstanzen für die Heisenberg'sche Austauschwechselwirkung darstellen. In diesen Verbindungen kann die Variation der magnetischen Ordnung (von ferromagnetischem EuO bis antiferromagnetischem EuTe) nach der Molekularfeldtheorie auf eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung  $J_1$  zwischen nächsten Eu-Nachbarn und eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung  $J_2$  zwischen den übernächsten Nachbarn zurückgeführt werden /3/. Die gemessenen Werte von  $J_1$

und  $J_2$  innerhalb der Reihe der Eu-Chalkogeniden sind als Funktion der Gitterkonstanten in Abb. 1 aufgetragen /4/. Danach zeigt  $J_2$  dem Betrage nach eine Abnahme von EuTe zu EuSe. Andererseits wurden die Beiträge zu den transferierten Hyperfeinfeldern  $B_{thf}^{Sn}$  an  $^{119}Sn$  in

den Eu-Chalkogeniden (EuS, EuSe und EuTe) durch 1 at% Substitution von  $Eu^{2+}$  durch  $Sn^{2+}$ -Ionen von Bykovetz /1/ systematisch untersucht. Die Beiträge der transferierten Hyperfeinfeldern wurden von Bykovetz im Zweiparameter-Austauschmodell ( $J_1, J_2$ ) quantitativ wie folgt abgeschätzt. In ferromagnetischem EuS ist  $B_{thf}^{Sn} = 12B_1 + 6B_2$ , wobei  $B_1 (\sim J_1)$  die Beiträge der nächsten Eu-Nachbarn und  $B_2 (\sim J_2)$  die Beiträge



der übernächsten Eu-Nachbarn sind. Dagegen ist in anti-ferromagnetischem EuTe:  $B_{thf}^{Sn} = -6B_2$ . Die  $B_{thf}^{Sn}$ -Werte von EuTe und in EuSe (in antiferromagnetischem Zustand;  $B_{thf}^{Sn} = -6B_2$ ) nehmen dem Betrage nach von EuTe zu EuSe um etwa 15% zu. Da im Zweiparameter-Austauschmodell gelten sollte:  $B_1 \sim J_1$  und  $B_2 \sim J_2$  stehen diese Ergebnisse in direktem Widerspruch zu dem Verlauf von  $J_2$  von EuTe zu EuSe ( $J_2$  nimmt von EuTe zu, EuSe dem Betrage nach ab - s. Abb. 1). Durch eine lineare Extrapolation des Beitrages ( $B_{eff}^{Sn} = -6B_2$ ) von EuTe über EuSe zu EuS als Funktion der Gitterkonstanten, konnte Bykovetz zusätzlich den Beitrag der nächsten Eu-Nachbarn zu dem gesamten  $B_{thf}^{Sn}$  in EuS quantitativ abschätzen:  $12B_1 = -0.82T$ . Dieser  $B_1$ -Beitrag beträgt nach dieser Analyse nur etwa 14% von dem gesamten  $B_{thf}^{Sn}$  (-5.72 T), d.h.  $B_{thf}^{Sn}$  in EuS wird im wesentlichen durch  $B_2$  bestimmt.

In dem ersten Teil dieser Arbeit sollte die aufgrund "chemisch" induzierter Volumenänderung erstellte Analyse von Bykovetz mit Hilfe der Hochdruck-Mössbauerexperimente an  $^{119}Sn$

(23.8 keV) in Eu-Chalkogeniden überprüft werden. Dazu wurden die Verbindungen  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  untersucht. Die Ergebnisse können außerdem mit denen von Klein /5/ verglichen werden: in dieser Arbeit /5/ wurde die Volumenabhängigkeit der transferierten Hyperfeinfelder an  $^{151}\text{Eu}$   $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  in reinen Eu-Chalkogeniden untersucht.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Druckabhängigkeit bzw. Volumenabhängigkeit der magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen von zweiwertigen intermetallischen Eu-Verbindungen in magnetisch geordnetem Zustand. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe der  $\gamma$ -Resonanzen von  $^{151}\text{Eu}$  (21.6 keV) der  $^{119}\text{Sn}$  (23.8 keV) und der  $^{197}\text{Au}$  (77.4 keV) durchgeführt. In den intermetallischen  $\text{Eu}^{2+}$ -Verbindungen können die effektiven magnetischen Hyperfeinfelder am Kernort von Eu als Summe von 4 Beiträgen betrachtet werden /6/:

$$B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = B_{\text{c}} + B_{\text{le}}^{\text{s}} + B_{\text{thf}}^{\text{n}} + B_{\text{dip}}$$

Dabei bedeutet  $B_{\text{c}}$  der Beitrag der Rumpfelektronenpolarisation,  $B_{\text{le}}^{\text{s}}$  der Beitrag der Leitungselektronenpolarisation durch das eigene 4f-Moment,  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  der Beitrag der transferierten Hyperfeinfelder durch die 4f-Momente der Nachbarionen und  $B_{\text{dip}}$  bezeichnet das gesamte Dipolarfeld. Bisher konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, welche dieser Beiträge den Hauptbeitrag zur Volumenabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  liefert.

Um die Ergebnisse interpretieren zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit nur solche Verbindungen untersucht ( $\text{EuSn}_3$ ,  $\text{EuAl}_2$ ,  $\text{EuAl}_4$ ,  $\text{EuCu}_2$  und  $\text{EuCu}_5$ ), für die diese verschiedenen Beiträge zum effektiven Hyperfeinfeld  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  einigermaßen bekannt sind. Im Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt  $\text{EuSn}_3$ , da für diese Verbindung sowohl Magnetisierungsmessungen vorliegen /7/ als auch die Spinstruktur bekannt ist /7,8/. Durch zusätzliche Messungen an  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{EuSn}_3$  und an  $^{197}\text{Au}$  in  $\text{EuAu}_5$  kann die Volumenabhängigkeit der transferierten Hyperfeinfelder am Kernort von  $^{119}\text{Sn}$  bzw. von  $^{197}\text{Au}$  Informationen über die verschiedenen Beiträge zu dem Hyperfeinfeld  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  am  $^{151}\text{Eu}$ -Kernort und deren Volumenabhängigkeit liefern.

## II THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Die Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung (S) stellt den elektrischen Monopolbeitrag der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem ausgedehnten Kern und den ihn umgebenden Elektronen dar /9,10/

$$S = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \Delta \rho(o) \cdot \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2.1)$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme einer konstanten Elektronenladungsdichte  $\rho(o)$  innerhalb des Kernvolumens.  $\Delta \rho(o)$  ist die Differenz der Elektronendichten am Kernort zwischen Quelle und Absorber,  $\Delta \langle r^2 \rangle$  die Differenz des mittleren quadratischen Ladungsradius des Kerns zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand, Z die Ordnungszahl des Kerns und e die Elementarladung. Durch diese Wechselwirkung wird bei einem Mössbauerspektrum der Linienschwerpunkt bezüglich des Geschwindigkeitsnullpunktes um S verschoben.

In folgender Tabelle sind die  $\Delta \langle r^2 \rangle$ -Werte für die verwendeten Mössbauerisotope zusammengestellt.

Tabelle 1: Die absoluten Werte von  $\Delta \langle r^2 \rangle$  der verwendeten Mössbauerisotope /11, 12/,  $1 \text{ fm}^2 = 10^{-26} \text{ cm}^2$

| Isotop            | $\Delta \langle r^2 \rangle \text{ [} 10^{-3} \text{ fm}^2 \text{]}$ |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $^{119}\text{Sn}$ | 3.3                                                                  |
| $^{151}\text{Eu}$ | 18.5                                                                 |
| $^{197}\text{Au}$ | 8.6                                                                  |

Für die Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung ergibt sich für den Fall, daß der Absorber gedrückt wird:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{2\pi Z e^2}{3} \cdot \Delta \langle r^2 \rangle \left( \frac{\partial \rho(o)_a}{\partial p} \right)_T = \alpha \left( \frac{\partial \rho(o)_a}{\partial p} \right)_T \quad (2.2)$$

$\rho(o)_a$  ist die Elektronendichte am Kernort des Absorbers und  $\alpha$  ist die Kalibrierungskonstante.

Gl. 2.2 zeigt, daß  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$  von  $\alpha$  und  $\left( \frac{\partial \rho(o)_a}{\partial p} \right)_T$  bestimmt wird, wobei  $\alpha \text{ (mm/s} \cdot a_o^3 \text{)} = \Delta \langle r^2 \rangle \cdot \frac{Z \frac{\partial \rho(o)_a}{\partial p}}{164,5 E_\gamma \text{ (keV)}} \quad (2.3)$

und  $a_o$  ist der Bohr'sche Radius. Setzt man für die verschiedenen verwendeten Isotope die Werte  $\Delta \langle r^2 \rangle$  (Tab. 1), Z und  $E_\gamma$  ein, so erhält man:

|                                             |                   |                   |                   |
|---------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                             | $^{151}\text{Eu}$ | $^{119}\text{Sn}$ | $^{197}\text{Au}$ |
| $\alpha \text{ (mm/s} \cdot a_o^3 \text{)}$ | 0.353             | 0.042             | 0.053             |

Man sieht, daß  $\alpha$  ( $^{151}\text{Eu}$ ) wesentlich größer ist als  $\alpha$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) oder  $\alpha$  ( $^{197}\text{Au}$ ), d.h. S vom  $^{151}\text{Eu}$  ist wesentlich druckempfindlicher als S vom  $^{119}\text{Sn}$  oder  $^{197}\text{Au}$ .

Der Einfluß des Druckes auf  $\rho(o)_a$  ist von Details der elektronischen Struktur des Absorbermaterials abhängig. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen sind folgende Mechanismen von Bedeutung:

1. Die Kompression abgeschlossener s-Schalen.
2. Die Kompression abgeschlossener nicht s-Schalen.
3. Die Kompression des lokalen Anteils der Valenzelektronen (LE), der als Folge der Kovalenz der Bindung beim Mössbaueratom verbleibt.
4. Die Kompression der Leitungselektronen.  
Die Kompression der LE beeinflusst  $\rho(o)_a$  direkt (s-LE) oder indirekt (durch die Änderungen der Abschirmungswirkungen auf die s-Elektronen).

Klein /5/ schließt aus Druckmessungen an  $^{151}\text{Eu}$  in Eu-Chalkogeniden (kleine LE), daß der Beitrag 1 für die Zunahme der Isomerieverschiebung dominierend ist. Die  $^{151}\text{Eu}$  Messungen in Eu-Metall zeigen, daß hier der Beitrag 4 die Hauptrolle spielt (s-LE).

Auf der anderen Seite wurde die Zunahme bzw. die Abnahme der Isomerieverschiebung von  $^{119}\text{Sn}$  in Sn-Metall, Pd-Sn und Fe-Sn unter Druck /13, 14/ interpretiert als das Ergebnis zweier konkurrierenden Mechanismen:

1. Direkte Zunahme von  $\rho(o)$  durch die Kompression der s-LE,
2. Zunahme der Abschirmung durch die nicht s-LE (z.B. p-Elektronen) und damit eine Abnahme von  $\rho(o)_a$ .

Weitere Einzelheiten über diese Beiträge werden später diskutiert.

## 2.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die Wechselwirkung des Quadrupolmoments  $Q$  des Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG)  $eq$  am Kernort verursacht die Quadrupolaufspaltung. Diese WW wird beschrieben durch den Hamiltonoperator /15/.

$$H = \frac{e^2 q_{zz} Q}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (2.4)$$

$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$  ist der Asymmetrieparameter:  $eq_{xx}$ ,  $eq_{yy}$  und

$eq_{zz}$  sind die Hauptachsenkomponenten des Feldgradiententensors.  $\hat{I}$  ist der Kernspin,  $\hat{I}_z$  dessen z-Komponente und  $\hat{I}_\pm$  sind gegeben durch  $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ .

Asymmetrische Verteilung der Valenzelektronen um den Atomkern und Kristalle mit nicht kubischer Symmetrie erzeugen einen elektrischen Feldgradienten, der folgendermaßen beschrieben werden kann /16/:

$$eq = (1-R_Q) eq_{orb} + (1-\gamma_\infty) eq_{latt} + eq_{le} \quad (2.5)$$

$eq_{orb}$  ist die Komponente des EFG, die durch die nichtsphärische Ladungsverteilung des Bahndrehimpulszustandes des Zentralions erzeugt wird. Dieser Beitrag ist gleich Null in S-Zuständen wie in  $Eu^{2+}$  und  $Sn^{2+}$ .  $eq_{latt}$  repräsentiert den Beitrag der umgebenden Ionen im Gitter. Dieser Beitrag ist in  $Eu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  und Au intermetallischen Verbindungen klein und kann berechnet werden /17,18/. Der letzte Beitrag kommt zustande durch die Polarisation der LE. Mehrere Ansätze, die Größe dieses Beitrages zu berechnen, wurden vorgeschlagen (19,20/.  $R_Q$  und  $\gamma_\infty$  werden Sternheimerfaktoren genannt /21,22/.

### 2.3 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem Kern und den Elektronen der umgebenden Hülle lässt sich im allgemeinen durch den Hamiltonoperator  $H_m$  ausdrücken /23,24/.

$$H_m = -2g_n \mu_n \vec{I} \cdot \mu_B \left\{ \frac{\vec{I}_i}{r_i^3} + \left[ \frac{3\vec{r}_i (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\vec{s}_i}{r_i^3} \right] + \frac{8\pi}{3} \vec{s}_i \cdot \delta(\vec{r}_i) \right\} \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $g_n \mu_n \vec{I}$  das magnetische Moment des Kerns und  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{I}_i$  und  $\vec{s}_i$  bedeuten Ortsvektor, Bahndrehimpuls und Spin des i-ten Elektrons. Der erste Term repräsentiert den Bahnbeitrag zum effektiven Magnetfeld und ist gleich Null für gefüllte oder halbgefüllte Schalen (der gesamte Drehimpuls  $L = 0$ ). Der zweite Term ist der Dipolbeitrag. Dieser Term wird auch wegen der sphärischen Symmetrie der gefüllten oder halbgefüllten Schalen gleich Null. Der letzte Term stellt die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit den Elektronen dar, die eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern besitzen (s-Elektronen). Als Resultat dieser Fermi-Kontakt-Wechselwirkung tragen die polarisierten s-Schalen zur Aufspaltung der Kernniveaus bei.

Im Falle magnetischer Ordnung kann man den Hamiltonoperator

vereinfachen durch ein effektives Hyperfeinfeld  $B_{\text{eff}}$  (in Richtung einer durch die Magnetisierung vorgegebenen Achse) ersetzen:

$$H_m = -g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \quad (2.7)$$

Die Eigenwerte von  $H$  sind dann:

$$E_m = -g_n \mu_n \vec{B}_{\text{eff}} m_I : m_I = +I, I-1, \dots, -I \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 zeigt, daß durch die magnetische Dipol-WW die Spinzustände  $|I\rangle$  in  $2I + 1$  äquidistante Energieniveaus aufgespaltet werden. Jeder Zustand wird dann bei kernmagnetischer Quantenzahl  $m_I$  (Kern-Zeemaneffekt) charakterisiert. Die Gamma-übergänge zwischen diesen Zuständen werden durch die Auswahlregel für Dipolstrahlung bestimmt.

### Effektives magnetisches Hyperfeinfeld $B_{\text{eff}}$

In folgenden Paragraphen wird das effektive magnetische Hyperfeinfeld am Kernort  $B_{\text{eff}}$  qualitativ diskutiert. Das gesamte magnetische Hyperfeinfeld (ohne angelegtes externes Feld) am Kernort eines magnetischen Mössbaueratoms lässt sich durch folgende Einzelbeiträge beschreiben /6,25/:

$$B_{\text{eff}} = \underbrace{B_{4f}}_{\substack{\text{---} \\ \text{B}_{\text{ion}} \\ \text{---}}} + \underbrace{B_{\text{c}}}_{\substack{\text{---} \\ \text{c} \\ \text{---}}} + B_{\text{le}}^s + B_{\text{thf}}^n + B_{\text{dip}} \quad (2.9)$$

Die einzelnen Beiträge sollen nun im folgenden hinsichtlich der Eu-intermetallischen Verbindungen betrachtet werden. Das Europium ist in diesen Verbindungen zweiwertig ( $4f^7$ ;  $8s_{7/2}$ ) und hat damit ein Spinmoment von  $7\mu_B$ . Die  $4f$ -Schale erzeugt jedoch keinen direkten Beitrag  $B_{4f}$ , da sie keinen Bahndrehimpuls besitzt und das mittlere dipolare Feld der Spins wegen der sphärischen Symmetrie (halbgefüllte Schale) verschwindet. Indirekt erzeugt die  $4f$ -Schale jedoch einen Beitrag  $B_c$  zum Hyperfeinfeld durch die Polarisation der abgeschlossenen  $s$ -Schalen, die sogenannte Rumpfpolarisation. Diese Austauschwechselwirkung bewirkt unterschiedliche Radialteile der Wellenfunktionen für Elektronen mit - zur Richtung des  $4f$ -Momentes - parallelen und antiparallelen Spins. Das erzeugte Hyperfeinfeld ist gegeben durch:

$$B_c = \frac{16\pi}{3} \mu_B \vec{S} \sum_n [\rho_{\uparrow ns}(0) - \rho_{\downarrow ns}(0)] \quad (2.10)$$

Die Summe erstreckt über alle einzelnen  $s$ -Elektronen der abgeschlossenen Schalen (z.B.  $B_{1s\uparrow}$ ,  $B_{1s\downarrow}$ ,  $B_{2s\uparrow}$ , ... usw.) und  $S$  ist der Gesamtspin des Eu-Ions. Dieser Beitrag beträgt ca.  $-34.7 / 26-29$  und kann experimental bestimmt werden durch Messungen von Hyper-

feinfeldern in ionischen Verbindungen, wobei keine Leitungselektronen vorhanden sind (z.B.  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$ ) /28,29/. Dieses Minus-Vorzeichen zeigt, daß die Richtung des Feldes dem 4f-Moment entgegen gerichtet ist.  $B_{1e}^s$  repräsentiert die Polarisation von den Leitungselektronen durch das eigene magnetische Moment des Eu-ions. Dieser Mechanismus wird als Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Wechselwirkung bezeichnet /30-32/. Das RKKY-Modell wird später ausführlicher diskutiert.

Das effektive transferierte Hyperfeinfeld  $B_{\text{thf}}^n$  ist das Hyperfeinfeld, das durch Übertragung der Spindichte benachbarter Eu-ionen auf folgende Weise erzeugt werden kann:

- a) Direkter Elektronentransfer aus polarisierten Schalen benachbarter Eu-ionen (Kationen) in unbesetzte Niveaus des betrachteten Eu-Ion. Hier wird die Ladung bzw. Spindichte durch die Beimischung von Wellenfunktionen transferiert.
- b) Indirekter Elektronentransfer von den benachbarten Anionen (z.B. S im EuS). Diese durch Kation-Anion-Kation Superaustausch übertragenen Hyperfeinfelder werden supertransferierte Hyperfeinfelder genannt.
- c) Leitungselektronen-Polarisation durch benachbarte Eu-ionen mit lokalisierten Spin (RKKY Mechanismus). Die durch obige 3 Mechanismen erzeugte Spindichte verursacht ein effektives transferiertes Feld  $B_{\text{thf}}^n$ .

Die experimentelle Bestimmung dieses Beitrages wurde für Eu-Metall /6/ und einige Eu-intermetallische Verbindungen /25, 7,33/ wie folgt durchgeführt: Die Idee ist die, daß man die Verbindungen mit einem nicht magnetischen Partner (z.B. Yb, Ca, Sr), der einen ähnlichen Ionenradius und die gleiche Valenz hat, verdünnt. Man mißt dann das gesamte Hyperfeinfeld  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  als Funktion der Konzentration (x). Wenn  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  linear mit x variiert, dann ist es erlaubt, einen Wert für  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolation zu bestimmen. Da dieser Wert von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  (x = 0) keinen Beitrag von den Nachbar-Eu-ionen haben kann ( $B_{\text{thf}}^n = 0$ ), erhält man

$$B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = B_c + B_{1e}^s \quad (2.11)$$

Setzt man in 2.11 die experimentellen Werte von  $B_c$  (34.0T) ein, so erhält man den Beitrag  $B_{1e}^s$ . Wenn man annimmt, daß  $B_{1e}^s$

konzentrationsunabhängig ist, dann kann der Beitrag  $B_{thf}^n$  wiederum bei  $x = 1$  bestimmt werden. Hier darf die Isomerieverschiebung sich als Funktion von  $x$  nicht ändern. Eine Änderung der Isomerieverschiebung würde bedeuten, daß die Bahnstruktur durch die Verdünnung gestört wird.

Der letzte Beitrag in Gleichung 2.9  $B_{dip}$  ist das gesamte Dipolarfeld, das sich als Summe des Lorentzfeldes, des Entmagnetisierungsfeld und der Beiträge der benachbarten Dipole zum lokalen Feld ergibt. In einem kubischen Kristallgitter verschwindet bei homogener Magnetisierung der letzte Beitrag. Die ersten beiden Beiträge, das Lorentzfeld und das Entmagnetisierungsfeld, heben sich bei kugelförmiger Gestalt der Probe und homogener Magnetisierung gegenseitig auf.

In den Fällen, in denen das Mössbaueratom kein magnetisches Moment hat (Sn, Au etc.), werden die Beiträge  $B_c$  und  $B_{le}^s$  in Gleichung 2.9 ausfallen, d.h.

$$B_{eff} = B_{thf}^n + B_{dip} \quad (2.12)$$

Für die Mechanismen die angenommen werden, um die Polarisation von der magnetischen Umgebung an das nicht magnetische Mössbaueratom zu transferieren und damit das effektive transferierte Hyperfeinfeld zu erzeugen, gilt die Diskussion in diesem Abschnitt für  $B_{thf}^n$ .

#### 2.4 Magnetische Ordnung in Eu-Chalkogeniden

In EuS und EuTe läßt sich die magnetische Kopplung der lokalisierten Ionenspins mit Hilfe der Heisenberg'schen Austauschwechselwirkung beschreiben. Diese Tatsache beruht darauf, daß das  $Eu^{2+}$ -Ion nach der Hund'schen Regel einen  $^8S_{7/2}$  Grundzustand hat und damit ein reines Spinmoment von  $7\mu_B$  besitzt.

Zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung dient der isotrope

$$\text{Heisenberg'sche Austauschoperator} \quad \hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.13)$$

wobei  $\hat{S}_i$  der Spinoperator des  $i$ -ten Atomes ist und  $J_{ij}$  das Austauschintegral, das die Stärke der Austauschwechselwirkung bestimmt. Es ist ein Maß für die Überlappung der Ladungsverteilungen in den Atomen  $i$  und  $j$ . Differenziert man die Austauschwechselwirkung in eine effektive Austauschkopplung zwischen nächsten

Eu-Nachbarn ( $J_1$ ) und übernächsten Nachbarn ( $J_2$ ), so kann man mit Hilfe der Molekularfeldtheorie /34/ die paramagnetische Curie-Temperatur bzw. ferromagnetische Ordnungstemperatur  $\theta_p$  und die antiferromagnetische Ordnungstemperatur (Neél-Temperatur)  $T_N$  für EuS und EuTe in folgender Form ausdrücken:

(i) für ferromagnetisches EuS.

Hier wird angenommen, daß die ferromagnetische Ordnung durch die Kopplung zwischen nächsten Nachbarn ( $J_1 > 0$ ) erzeugt wird. Für dies gilt

$$k\theta_p = \rho_s (12 J_1 + 6 J_2) \quad (2.15)$$

mit  $\rho_s = 2S(S+1)$

(ii) Für antiferromagnetisches EuTe.

Die antiferromagnetische Kopplung beruht auf dem Austausch zwischen den übernächsten Nachbarn ( $J_2 < 0$ ). Für diese gilt

$$kT_N = \rho_s (-6J_2) \quad (2.16)$$

Experimentelle Messungen von  $J_1$  und  $J_2$  wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt /35-39/. Die mit Hilfe der Gleichungen 2.15 und 2.16 erhaltenen kritischen Temperaturen  $\theta_p$  bzw.  $T_N$  stimmen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein.

#### Austauschmechanismen

Gleichungen 2.15 und 2.16 drücken  $J_1$  und  $J_2$  als Funktion von  $\theta_p$  und  $T_N$  aus. Es stellt sich jedoch die Frage, wie die verschiedenen spinabhängigen Mechanismen, die zu  $J_1$  und  $J_2$  beitragen, aussehen. Bei den Eu-Chalkogeniden ist bekannt /38-41/, daß die magnetische Kopplung über die 5d-Niveaus geschieht, welche infolge ihrer weiten räumlichen Ausdehnung mit den Zuständen benachbarter Ionen stark überlappen (s. Abb. 2). Diese 5d-Niveaus spalten in kubischer Kristallfeldsymmetrie in ein 5d-e<sub>g</sub>-Dublett und in ein 5d-t<sub>2g</sub> Triplett auf. Bei EuS kommt eine ferromagnetische Ordnung dadurch zustande, daß durch die Hybridisierung von 4f und 5d-Orbitalen benachbarter Eu-Ionen ein interatomarer Transfer von 4f-Elektronen in die 5d-Bänder stattfindet. Da innerhalb der Eu-Ionen durch Austauschwechselwirkung eine Kopplung zwischen den Spins der 4f und 5d Elektronen stattfindet, hat dies die Ausrichtung der magnetischen Momente der

Eu-Ionen zur Folge.

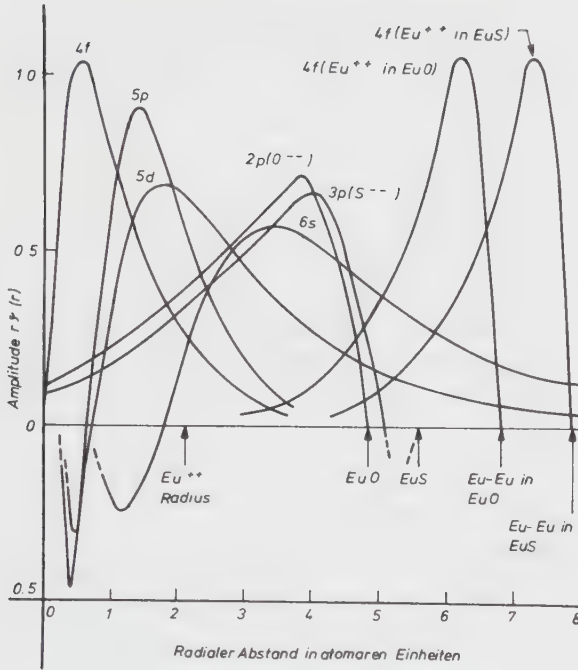


Abb. 2: Atomare Wellenfunktionen für  $Eu^{++}$ ,  $O^{--}$  und  $S^{--}$  und der Anion-Kation und Kation-Kation Überlapp (nach Ref. 4))

Nach dem Vorschlag von Goodenough /40/ kann  $J_1$  beschrieben werden:

$$J_1 = + \frac{2t^2}{4S^2} \frac{J_{df}}{U_1^2} \quad (2.17)$$

wobei  $S$  der Kationenspin,  $J_{df}$  das interatomare Austauschintegral der Austauschwechselwirkung zwischen  $4f$  und  $5d$ -Schale,  $U_1$  die Transferenergie und  $t$  das Transferintegral bedeuten.  $J_1$  führt immer zu ferromagnetischer Ordnung, da der interatomare Austausch positiv ist.

Bei  $EuTe$  überwiegt die mit obigem Mechanismus konkurrierende Superaustauschwechselwirkung über die Anionen, da sowohl der Abstand der Kationen, als auch der Radius der Anionen größer ist

als beim EuS. Dies hat eine Verringerung des Eu-Eu-Überlapps und eine Erhöhung des Überlapps zwischen Anion und Kation zur Folge. Diese Superaustauschwechselwirkung erfolgt über die 5d-eg-Niveaus, welche mit den 3p-Zuständen der Anionen mischen, wodurch eine antiferromagnetische Ordnung begünstigt wird. In einer theoretischen Behandlung von Kasuya /41/ wurde gezeigt, daß der Superaustausch durch die d-f Austauschwechselwirkung eine dominierende Rolle spielt. Dieser Mechanismus läßt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$J_2^{df} = -1/2 \frac{|J_{df}|^2 |t|^4}{|U_{pd}|^5} \quad (2.18)$$

$t$  ist das Transferintegral, das sich auf den Elektronentransfer vom p-Niveau des Anions in das 5d Niveau des Kations bezieht.  $U_{pd}$  ist die zugehörige Transferenergie. Dieses Austauschintegral  $J_2^{df}$  bewirkt durch sein negatives Vorzeichen immer eine antiferromagnetische Kopplung.

## 2.5 Magnetische Ordnung in intermetallischen Eu-Verbindungen

Es ist hier notwendig die große Anzahl der intermetallischen Eu - Verbindungen in zwei Hauptkategorien zu unterteilen: solche, die neben dem Eu-Atom einen nicht magnetischen Partner besitzen, und solche, in denen der Partner magnetisch ist. Im letzten Fall ist der Partner z.B. ein 3d-Übergangselement.

In dieser Arbeit wurde die erste Kategorie deshalb gesucht, weil hier das magnetische Verhalten allein durch die Eu-Eu-Wechselwirkung bestimmt wird. In der Tabelle 2 sind die unterschiedlichen Systeme und ihre magnetischen Eigenschaften aufgeführt. Bei diesen Verbindungen stellt sich die Frage, auf welche Weise zwischen den räumlich lokalisierten 4f-Schalen benachbarter Ionen eine Spinkopplung zustande kommen kann. Die interatomaren Abstände zwischen den Seltenen Erdionen bei den intermetallischen Verbindungen sind um eine Größenordnung größer als der 4f-Radius von 0.4 Å. Dies hat zur Folge, daß die 4f-Orbitale zu wenig überlappen, um eine magnetische Ordnung verursachen zu können. Das bedeutet, daß die magnetischen Momente der Seltenen Erdionen durch indirekten Austausch über die LE(6s und 5d) gekoppelt sind. Dieser Mechanismus wird erklärt durch das RKKY-Modell.

Tabelle 2: Magnetische Eigenschaften der untersuchten intermetallischen Eu-Verbindungen

| Verbindung        | Struktur                           | magnetische<br>Ordnung | $T_{C,N}$<br>[ K ] | $\mu_{eff}$<br>[ $\mu_B/Eu$ ] | $\theta_p$ | Ref. |
|-------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|------------|------|
| EuSn <sub>3</sub> | f.c.c.<br>AuCu <sub>3</sub>        | AFM                    | 38                 | 7.00                          | -60        | 7    |
| AuAl <sub>2</sub> | b.c.c.<br>Lavesphase               | AFM                    | 15                 | 7.88                          | 0          | 45   |
| AuAl <sub>4</sub> | b.c.t.<br>BaAl <sub>4</sub>        | AFM                    | 14                 | 7.75                          | +14        | 46   |
| EuCu <sub>5</sub> | Hexagonal<br>CaCu <sub>5</sub>     | FM                     | 57                 | 7.60                          | +58        | 47   |
| EuAu <sub>5</sub> | CaCu <sub>5</sub>                  | FM                     | 14                 | 7.78                          | +14        | 33   |
| EuCu <sub>2</sub> | orthorombisch<br>CeCu <sub>2</sub> | MFM                    | 14                 | 7.40                          | -          | 48   |
| EuZn <sub>2</sub> | CeCu <sub>2</sub>                  | MFM                    | 29                 | 7.94                          | +29        | 49   |

FM = Ferromagnetisch

AFM = Antiferromagnetisch

MFM = Metaferromagnetisch

### Das RKKY-Modell

Der Mechanismus der LE Polarisation, der mindestens qualitativ die magnetische Ordnung der metallischen Systeme verursacht, ist zuerst von Zener /50/ behandelt worden. In seiner Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß die magnetischen Eigenschaften der Eisengruppenmetalle und einige ihrer Verbindungen sich phänomenologisch gut erklären lassen, wenn man neben dem direkten 3d-3d Austausch eine weitreichende magnetische Wechselwirkung über die LE im 4s-Band nimmt. Kasuya /31/ entwickelte diese Vorstellungen in die theoretisch gefasste Form einer Spin-Spin-WW über die Polarisation der LE und schlägt ihre Gültigkeit für die Seltenen Erdmetalle vor.

In dieser RKKY-Theorie wird die Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Spins und den LE als Störung der Zustände der freien Elektronen behandelt. Man erhält die LEP, wenn man die Störungstheorie erster Ordnung auf die Wellenfunktion der freien LE anwendet. Die "Spatial" spin-up und spin-down Dichten  $|\psi^\pm(\vec{r})|^2$  der LE sind gegeben durch /32/:

$$|\psi^\pm(\vec{r})|^2 = \frac{N}{2} \pm \frac{3n}{16E_F} \sum_i J(\vec{q}) f(\vec{q}) \sum_i \vec{S}_i (e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_i)} + e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_i)}) \quad (2.19)$$

mit  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ ,  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  repräsentieren die LE-Wellenvektoren vor und nach der Streuung an den lokalisierten Momenten. Die Summe über  $i$  läuft über die Zahl der lokalisierten Spins in dem Kristall. Die anderen Symbole haben folgende Bedeutung:

$N$  = Gesamtzahl der LE

$n$  = Zahl der LE pro Atom

$E_F$  = Fermienergie: im freien Elektronengasmodell

$$K_F = \left( \frac{3\pi^2 n}{a} \right)^{1/3}$$

$\vec{R}_i$  = Ort Vektor der  $i$ -ten lokalisierten Spins  $\vec{S}_i$

$J(\vec{q})$  Austauschwechselwirkung zwischen den LE und den lokalisierten Momenten

$$f(\vec{q}) = 1 + \frac{4K_F^2 - q^2}{4K_F q} \ln \left| \frac{2K_F + q}{2K_F - q} \right| \quad (2.20)$$

$K_F$  ist der Fermivektor.

Nimmt man an, daß  $J(\vec{q})$  konstant und gleich  $J(0)$  ist, so erhält man

$$|\psi^\pm(\vec{r})|^2 = \frac{N}{2} \pm \frac{g\mu_B N J(0)}{2VE_F} \sum_i F(2\vec{K}_F \cdot \vec{r} - \vec{R}_i, 1) \cdot \vec{S}_i \quad (2.21)$$

mit  $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$ ;  $x = 2 K_f R_i$

Gleichung 2.21 zeigt, daß diese Kopplung eine Streuung der LE an den Ionenspins verursacht. Die Folge ist eine Polarisation der LE. Diese Polarisation verläuft oszillierend und nimmt mit wachsender Entfernung zum Ionenspin ab (s. Abb. 3).

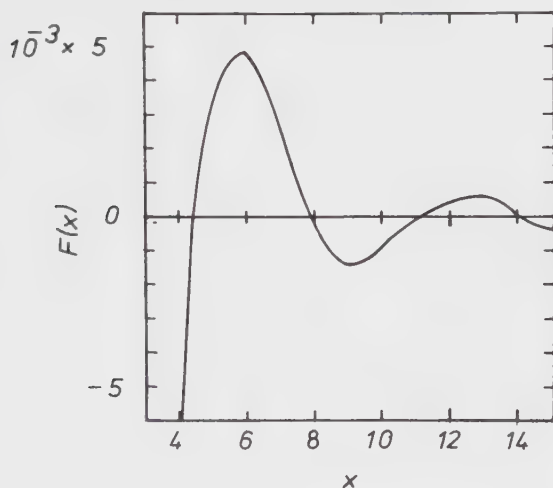


Abb. 3: Verlauf der Ruderman-Kittel-Funktion  $F(x)$ ; Periode und Reichweite der Oszillation sind durch  $K_f$  und  $R_i$  der LE bestimmt.

Diese Funktion wird Ruderman-Kittel-Funktion genannt. Die Periode und Reichweite dieser Oszillation ist durch den Fermigrenzimpuls  $K_f$  und  $R_i$  der LE bestimmt. Die Funktion 2.21 mit  $x = 2K_f R_i$  und  $K_f \propto \frac{1}{R}$  ist dann druckunabhängig.

Das makroskopische Verhalten einer Gesamtheit von lokalisierten Momenten, die über die LE-Polarisation wechselwirkt (Gl. 2.21) wurde bei de Gennes /52/ nach der Molekularfeld-Methode beschrieben. Die Ordnungstemperatur berechnet sich wie folgt:

$$\theta_p = - \frac{3\pi n^2 J(o)^2}{k_B E_f} S(S+1) \sum_i F(2K_f R_i) \quad (2.22)$$

Hier erstreckt sich die Summe über die Beiträge der umgebenden Ionenspins.

### Transferierte Hyperfeinwechselwirkung im RKKY-Modell

Die NW der Spinpolarisation (Gl. 2.21) mit dem magnetischen Kernmoment wurde von Yosida /32/ theoretisch behandelt, um die knight shift in Cu-Mn-Legierungen zu untersuchen. Es wurde gezeigt, daß die ungepaarte Spindichte am Kernort ein effektives transferiertes Feld verursacht. Dieses kann so beschrieben werden:

$$B_{thf}^n = \frac{g \mu_B^2 A J(o)}{2 E_f g_n \beta_n} \sum_i F(2K_f R_i) \vec{S}_i \quad (2.23)$$

Hierbei ist der "Nullpunkt" der betrachtete Kernort und die Summe geht über alle anderen Gitterplätze. A repräsentiert die effektive Hyperfeinkopplungskonstante  $g_n$  und  $\beta_n$  sind der Kern-g-Faktor und das Kernmagneton.

In ferromagnetischen Systemen können die Gleichungen 2.22 und 2.23 miteinander kombiniert werden /33/. Da in diesem Fall die Summenfunktion  $\sum_i F(2K_f R_i)$  von Gleichung 2.22 der Summe  $\sum_i F(2K_f R_i) S_i$  von Gleichung 2.23 direkt proportional ist, ergibt das:

$$3K_{\beta p} \theta_p = \frac{2 g_n \beta_n S(S+1) J(o)}{A} B_{thf}^n \quad (2.24)$$

### III DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

#### 3.1 Kernphysikalische Daten der Mössbauerresonanzen

In der vorliegenden Arbeit wurde als Mössbauer-Sondenkern zur Untersuchung der Festkörpereigenschaften die Mössbauer-Isotope  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{197}\text{Au}$  verwendet. Abb. 4 zeigt die Zerfallschemata für diese Isotope; einige der für Mössbauereffekte wichtigen Größen sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt:

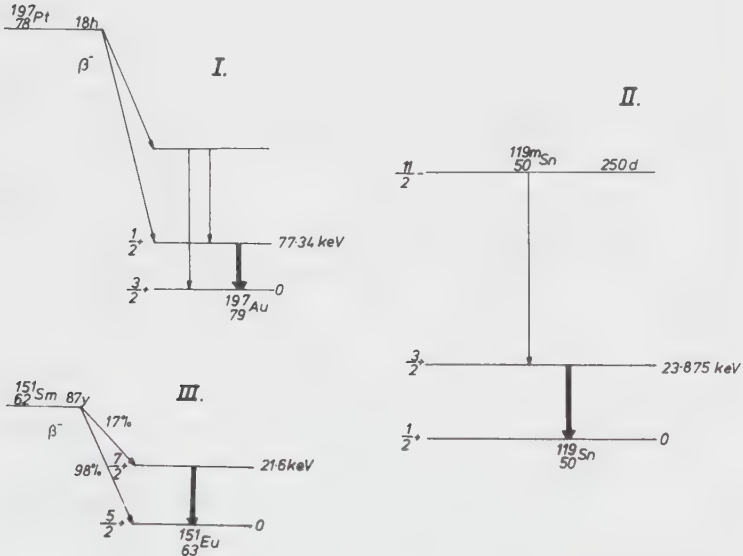


Abb. 4: Vereinfachte Zerfallschemata von  $^{197}\text{Pt}$ (I),  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (II) und  $^{151}\text{SmF}_3$ (III)

#### 3.2 Probenherstellung

Herstellung von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$ , S und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$

Das Prinzip der Herstellung von den  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{x}$ -Verbindungen (x = S, Se und Te) ist, daß EuS und EuTe mit den entsprechenden SnS und SnTe-Verbindungen "pseudobinary solid solutions" bilden [1]. Zunächst wurden EuS und EuTe folgendermaßen hergestellt:

**Tabelle 3:** Kerndaten für die verwendeten Mössbauer-Isotopen  
(nach Ref. 52)

|                                                       | $^{119}\text{Sn}$<br>3/2 $\rightarrow$ 1/2 | $^{151}\text{Eu}$<br>5/2 $\rightarrow$ 7/2 | $^{197}\text{Au}$<br>3/2 $\rightarrow$ 1/2 |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\gamma$ -Übergang [keV]                              | 23.80                                      | 21.64                                      | 77.35                                      |
| Halbwertszeit [ns]                                    | 17.75                                      | 9.7                                        | 1.90                                       |
| Linienbreite $2\Gamma$ [mm/s]                         | 0.65                                       | 1.31                                       | 1.85                                       |
| Resonanzquerschnitt $\sigma_0$ [cm <sup>2</sup> ]     | $1.40 \times 10^{-18}$                     | $2.37 \times 10^{-19}$                     | $4.35 \times 10^{-20}$                     |
| Magn.Moment des Grundzustands [ $\mu_N$ ]             | -1.04621                                   | +3.4640                                    | +0.14487                                   |
| Magn.Moment des angeregten Zustandes [ $\mu_N$ ]      | +0.6820                                    | +2.5858                                    | +0.4170                                    |
| Quadrupolmoment des angeregten Zustandes $Q_a$ [barn] | 0.065                                      | +1.48                                      |                                            |
| Quadrupolmoment des Grundzustandes $Q_g$ [barn]       | 0                                          | +1.14                                      | +0.594                                     |
| Multipolarität                                        | $M_1$                                      | $M_1$                                      | $M_1 + E_2$<br>$\alpha^2 = 0.125$ (a)      |

a)  $E_2/E_1$ -Mischungsverhältnis des  $\gamma$ -Überganges  $5^2$  (nach Ref. 53).

EuS wurde durch 10-stündiges Erhitzen von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%) unter einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Argon-Gasstrom auf  $1100^\circ\text{C}$  hergestellt. Zur Synthese von EuTe wurde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit elementarem Tellur (99.99%) vermischt (1g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wird mit etwa 2g Te vermischt) und unter Wasserstoffgas 10 Stunden lang auf 800 bis  $950^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Verbindungen (EuS bzw. EuTe) wurden dann unter  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{H}_2$  bis Raumtemperatur abgekühlt. SnS und SnTe wurden aus den Elementen hergestellt. Diese stöchiometrisch eingewogenen Elemente ( $^{119}\text{Sn}$ , 91 % angereichert, S oder Te) wurden in einer Quarzampulle evakuiert ( $10^{-5}$  Torr), zugeschmolzen und in einem Ofen stufenweise bis  $880^\circ\text{C}$  (SnS) bzw. bis  $800^\circ\text{C}$  (SnTe) mehrere Tage

getempert. Die Debye-Aufnahmen zeigten ebenfalls eine einphasige Verbindung der gewünschten Art. EuS wurde stöchiometrisch mit  $^{119}\text{Sn}$  fein vermischt und in Tablettenform gepresst, in einer Quarzampulle unter Vakuum ( $10^{-5}$  Torr) zugeschmolzen und im Ofen bei  $790^{\circ}\text{C}$  mehrere Tage lang getempert.  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  wurde mit dem gleichen Verfahren hergestellt, jedoch wurde unter 250 Torr Argongas bei  $750^{\circ}\text{C}$  mehrere Tage lang getempert. Die gewünschten Verbindungen bilden sich durch eine Festkörperreaktion.

Zur Herstellung der Absorber für die Hochdruck-ME-Messungen wurden die Verbindungen unter Schutzgas (Argon) gemörserst, mit dem Klebstoff (UHU-Plus) vermischt, in Tablettenform gepresst und bei etwa  $100^{\circ}\text{C}$  für 45 min. gehärtet. Für die Mössbaueruntersuchungen wurden Absorberdicken von etwa  $70 \text{ mg/cm}^2$  Gesamtdicken verwendet.

#### Herstellung der intermetallischen Eu-Verbindungen

Die meisten Proben wurden durch direktes Schmelzen der Metalle in ausgeglühten und abgeschmolzenen Mo-Tiegeln hergestellt. Das Eu-Metall (99,98 % Reinheit) wurde unter Schutzgas (Argon) stöchiometrisch mit dem entsprechenden Metall in den Tiegel gebracht, die Tiegel dann unter Argon zugeschmolzen und im Hochfrequenzofen mit den entsprechenden Temperaturen ( $900 - 1200^{\circ}\text{C}$ ) ca. 1 Stunde lang erhitzt. Es folgte dann eine Temperung bei ca.  $700^{\circ}\text{C}$  für einige Tage. Die folgenden Verbindungen wurden nach diesem Verfahren hergestellt:

$\text{EuSn}_3^+$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}$ ,  $\text{Sn}_3$ ,  $\text{EuCu}_2$ ,  $\text{EuCu}_5$  und  $\text{EuAu}_5$ .

$\text{EuZn}_2$ ,  $\text{SnZn}_2$  und  $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zn}_2$  wurden durch Schmelzen der Metalle unter Argon in einem wassergekühlten Cu-Schiffchen hergestellt. In allen Fällen zeigten die Debye-Scherrer-Aufnahmen die entsprechenden Strukturen und keine Fremdlinien. Die Absorberdicken für  $^{151}\text{Eu}$ -Messungen betrugen etwa  $40-70 \text{ mg/cm}^2$  und bei den  $^{197}\text{Au}$ -Messungen etwa  $70 \text{ mg/cm}^2$ .

#### 3.3 Druckanordnung für die Mössbauermessungen

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Erzeugung hoher quasihydrostatischer Drucke nach dem Prinzip von Bridgman /54/ mit der Technik der "opposed anvils". Zwei Stempel drücken auf eine Druckzelle, in welcher sich die Proben befinden. Die Zelle

<sup>+</sup>Im Fall  $\text{EuSn}_3$  wurden Ta-Tiegel verwendet.

wird nur an ihren Stirnflächen unterstützt; radiales Auseinanderfließen unter Druck muß durch Reibung der Zellsubstanz oder zumindest ihres äußeren Teiles mit den Stempelflächen verhindert werden. Generell muß die Druckzelle gegen radiales Zerfließen durch eine Dichtung geschützt werden. Diese umgibt die Zellen außen und besteht in der Regel aus anderem Material als der Innenteil der Zelle. Die Dichtung muß zäh sein und mit den Stempelflächen genügend Reibung haben, um den in der Zelle aufgebauten Druck abfangen zu können. Es ist klar, daß diese Forderung die Dichtung in ihrer Dicke (allgemein ihr Verhältnis Dicke zu Durchmesser) begrenzt. Damit wird gleichzeitig auch die Dicke der eigentlichen Druckzelle festgelegt. Diese für Mössbauereffekt (ME)-Messungen unbequeme Beschränkung (vernünftige Meßeffekte erfordern oft große Absorberdicken) kann durch die sog. Belt-Anordnung von Hall /55/ gelockert werden (s.Abb.5).

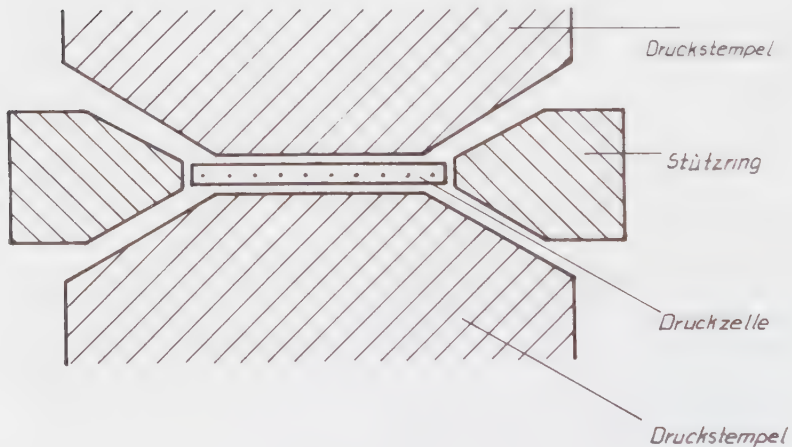


Abb. 5: Druckzelle mit Belt(Stützring). (s.Text)

Der radiale Druck wird hier zum großen Teil von einem die Zelle umschließenden, konischen Stützring (Belt) aufgefangen (Abb. 5). Die Druckzelle kann dabei deutlich dicker sein als es ohne Belt möglich wäre. Diese Zellanordnung wird, einer

Entwicklung von Chester-Jones /56/ folgend, bei Zimmertemperatur in einer geeigneten Klammer eingesetzt und mit einer hydraulischen Presse zusammengedrückt. Anschließend wird die Klammer verschraubt, dabei wird je nach Konstruktion ein mehr oder weniger großer Teil der Pressenkraft in der Klammer konserviert. Die Klammer kann anschließend in einen Kryostaten gesetzt, dort abgekühlt von einer Quelle an einen passenden Mössbauerantrieb durchgestrahlt werden.

Weitere experimentelle Entwicklungen wurden von Holzapfel /57/ durchgeführt. Der Druckbereich wurde dabei auf etwa 100 kbar erweitert. Die Verringerung des Druckgradienten und die Erhöhung der Meßgenauigkeit des Druckes wurden von anderen Autoren weiter entwickelt /58,59/. In den folgenden Abschnitten wird die Hochdruckzange, die in dieser Arbeit verwendet wird, im Detail beschrieben.

#### Beschreibung der Hochdruckzange

Die Druckzelle (Abb. 6) bildet das Kernstück der Hochdruckzange. Ein Pyrophyllitring (10 mm Außendurchmesser, 4 mm Innendurchmesser, 0.5 mm Dicke) wird in einen Stützring eingeklebt. Auf die Schultern des Stützringes und seinen Übergang zum Pyrophyllitring werden als Dichtung Wülste aus einem Gemisch von "UHU-Plus+" und feinem Pyrophyllitpulver<sup>++</sup> aufgebracht.

Der Innenraum des Pyrophyllitringes ist durch zwei dünne Deckel (Hostaphan<sup>+++</sup>), je nach Absorber in zwei Kammern geteilt. Die untere enthält den Absorber, die obere das Bleimanometer, dessen Zweck später erläutert wird. Zu dem Bleimanometer führen im Winkel von etwa 90° vier Drähte (Kupfer, 0.2 mm, isoliert), die außen auf den isolierten Stützring geklebt werden. Die Drähte werden beim Anpressen der Stempel an die Dichtung gestreckt. Die hohe Dehnfähigkeit der verwendeten Drähte (~40%) bewahrt sie vor dem Zerreißen.

Abb. 7 zeigt den gesamten Zusammenbau der Zange. Zur Druckübertragung auf die Zelle dienen zwei Borcarbid-Stempel ( $B_4C$ ), die zur Erzeugung einer radialen Vorspannung in Vorspannringe aus gehärtetem  $CuBe_2$  ( $CuBe_2$  ist die Typenbezeichnung für die Legierung Cu mit 2% Be) mit 1% Untermaß eingepreßt sind. Die radiale Vorspannung erhöht die Druckbelastbarkeit; daneben dienen die Vorspannringe der Führung und Zentrierung der

<sup>+</sup> Zweikomponentenkleber der Fa. Fischer/Bühl

<sup>++</sup> Die chem. Zusammensetzung von Pyrophyllit ist  $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$

<sup>+++</sup> Markenzeichen für eine Folie der Fa. Kalle AG., Wiesbaden-Biebrich

Stempel in der Zange. Das Stempelmateriale  $B_4C$  empfiehlt sich neben der hohen Belastbarkeit auch noch durch seine relativ geringe Gamma-Absorption. Durch konische Vertiefungen der Stempel im Strahlengang wird die von den Gammastrahlen im  $B_4C$  zu durchdringende Weglänge verkürzt und so die Absorption vermindert.  $B_4C$  verliert als Halbleiter bei tiefen Temperaturen seine Leitfähigkeit und erleichtert so als Isolator die Widerstandsmessungen in der Zelle. Zwischen den beiden Stempeln wird der Stützring mit der Druckzelle eingefügt.

Die Kraftübertragung auf die  $B_4C$ -Stempel besorgen zwei Widerlager aus gehärtetem US-Ultra<sup>+</sup> (s. Abb. 7). Die Form des oberen Widerlagers erlaubt es, den Mössbauerantrieb mit der Quelle so weit einzuführen, daß die Quelle bis auf einen Abstand von ca. 10 mm an den Absorber herangebracht werden kann. Das untere

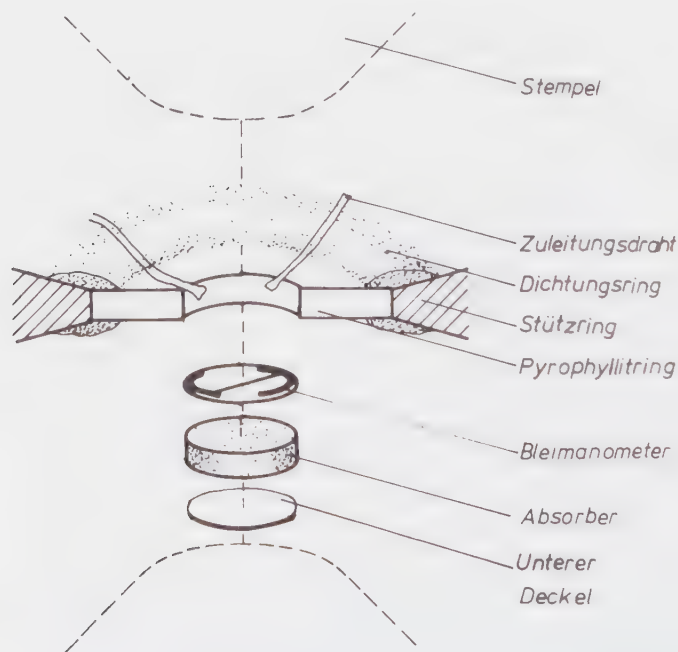


Abb. 6: Druckzelle mit Einzelteilen.

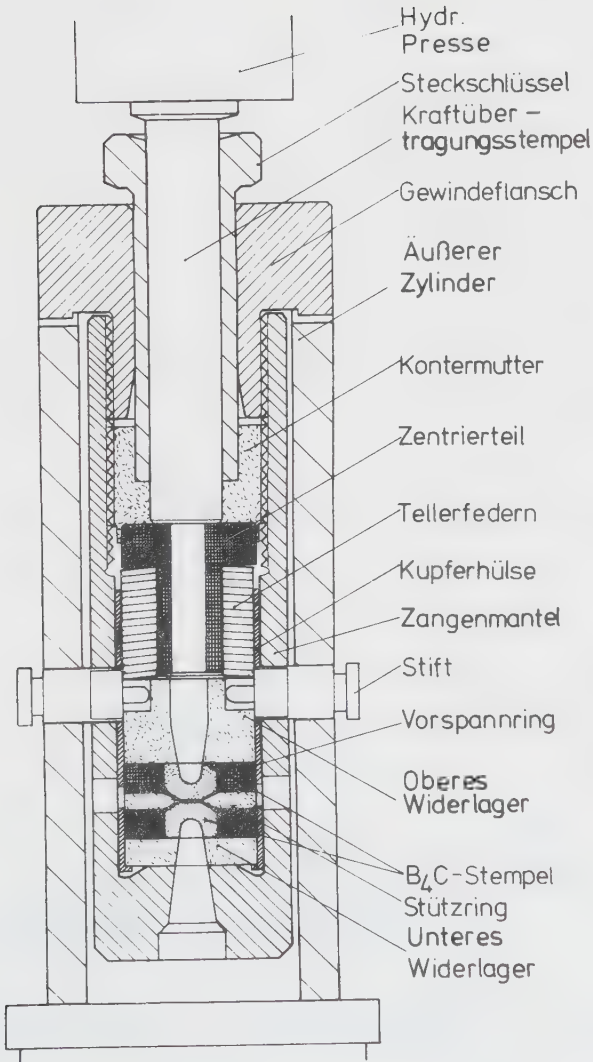


Abb. 7: Gesamter Zusammenbau der Hochdruckzange

Widerlager besitzt ebenfalls eine Bohrung, die die Transmission der vom Absorber durchgelassenen Gammastrahlung ermöglicht. Die Drähte zum Bleimanometer und dem oberen Vorspannring zu den Thermometern werden seitlich durch eine Bohrung in der Kupferhülse und dem Zangenmantel nach außen geführt. Die gesamte durch die Zange gehende Strahlung wird wie in Abb. 7 ersichtlich, durch die Geometrie, d.h. durch die Ausblendung und die Absorption in den  $B_4C$ -Stempeln im Absorber bestimmt.

#### Arbeitsweise der Hochdruckzange

Die Druckzange wird unter eine hydraulische Presse gesetzt, wobei der Zangenmantel von einem längeren Zylinder am oberen Ende gehalten wird. Die angelegte Preßkraft wird einerseits durch den äußeren Zylinder auf den Zangenmantel und andererseits durch einen Kraftübertragungsstempel auf das Zentrierteil übertragen (Abb. 7). Die Preßkraft wird dabei neben einer Kompression der Innenteile (Widerlager, Druckstempel und Druckzelle) zum Zusammendrücken der Tellerfedern führen. Nach Erreichen der gewünschten Preßkraft wird die Zange verschraubt. Dabei sorgen 2 Stifte in dem oberen Widerlager dafür, daß die Druckstempel und die Zelle sich nicht gegeneinander verdrehen können. Entlastet man nun die Presse, so können sich die Zangeninnenteile wieder etwas entspannen, was in einer Druckverminderung um etwa 10% führt.

Die Tellerfedern sind ab etwa  $2.4 \times 10^5 \text{ N}$  (24 to) flachgedrückt<sup>+</sup> und können darüber ihre Aufgabe nicht mehr erfüllen.

Die Zange wird nun in den Kryostaten gesetzt und auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt. Abb. 8 zeigt die Zange im Kryostaten. Wegen der unterschiedlichen Kontraktionen und Temperaturabhängigkeiten der Elastizitätskoeffizienten von Zangenmantel, Innenteilen und Tellerfedern tritt bei der Abkühlung eine Krafterhöhung auf. Bei der verwendeten Zange mit 15 Tellerfedern ergab die Eichung daraus einen Druck von etwa  $3 \text{ kbar}/10^4 \text{ N}$ , d.h., man kann den Druck bei 4.2 K aus der Kraft bei Zimmertemperatur grob errechnen.

<sup>+</sup>Die verwendeten Tellerfedern in dieser Arbeit haben einen Durchmesser von 50 mm außen, 45,4 mm innen und 3 mm Dicke. Der Hub einer Einzelfeder ist  $1.1 \text{ mm}$  bei  $1.6 \times 10^4 \text{ N}$ . Sie sind (15 Federn) so übereinander gelegt, daß man eine max. Kraft von  $1.6 \times 10^4 \times 15 = 2.4 \times 10^5$  erreichen kann, bis sie ganz flach gedrückt sind.

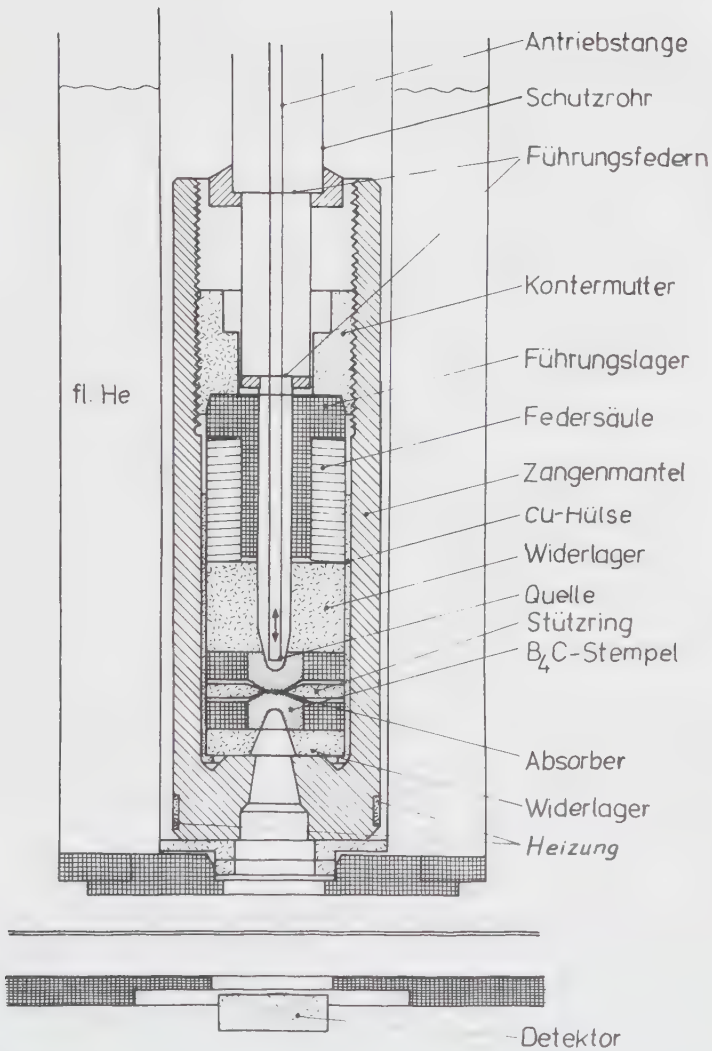


Abb. 8: Einbau der Hochdruckzange in den Kryostaten

Aus obigen Ausführungen ist ersichtlich, daß eine Verfolgung der Kraft in den Innenteilen vom Druck in der Presse ausgehend über Verschraubung und Entlastung der Presse bis zum Abkühlen der Druckzelle mit ausreichender Genauigkeit nicht möglich ist. Die Verwendung eines inneren Manometers, daß unter tatsächlichen Meßbedingungen abgelesen werden kann, ist deshalb eine wesentliche Voraussetzung zur Erzielung von Präzisionsdruckmessungen von hohen Drücken. In den folgenden Abschnitten wird dies näher erläutert.

### 3.4 Druckbestimmung

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist für eine verlässliche Druckbestimmung in der Innenzelle ein internes Manometer in der Druckzelle unbedingt erforderlich. Dieses muß eine Druckbestimmung unter den Bedingungen der ME-Messungen erlauben und soll möglichst auch noch Informationen über die Druckverteilung innerhalb der Zelle liefern. Im allgemeinen erfolgt die Druckbestimmung mit Hilfe von Phasenübergängen metallischer Leiter. Daneben gibt es Messungen, in denen die kontinuierliche Widerstandsänderung eines elektrischen Leiters ausgenutzt wird (z.B. Manganin). Jedoch eignet sich diese Methode nur für hydrostatische Zellen. Eine weitere Möglichkeit einer kontinuierlichen Druckmessung sind die gemessenen Druckabhängigkeiten der Isomerieverschiebung von  $^{197}\text{Au}$  (in Au-Metall) /60/,  $^{119}\text{Sn}$  (in  $\beta\text{-Sn}$ ) /13/. Auf diese Weise kann aber keine genaue Information über Druckgradienten (in der Zelle) gewonnen werden, die für eine hohe Genauigkeit der Mössbauer-Messung erforderlich ist. Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten liefert das Bleimanometer. Hier wird die Änderung der Sprungtemperatur  $T_c$  von Blei als Funktion des Druckes als Meßgröße verwendet. Die Sprungtemperatur fällt von 7.2 K für Nulldruck auf etwa 4.2 K bei 100 kbar /61/.

Folgende Vorteile bietet ein Bleimanometer:

1. Für Blei ist die  $T_c(p)$ -Kurve genau gemessen worden und damit kann jeder beliebige Druck durch Messung von  $T_c$  direkt bestimmt werden (s. Abb. 9). Damit liefert die  $T_c(p)$ -Kurve ein kontinuierliches Manometer, womit auch eine Messung des Druckgradienten in der Zelle ermöglicht wird.
2. Die meisten ME-Messungen mit der Zange müssen bei He-Temperaturen durchgeführt werden - genau in diesem Temperaturbereich arbeitet das Bleimanometer.

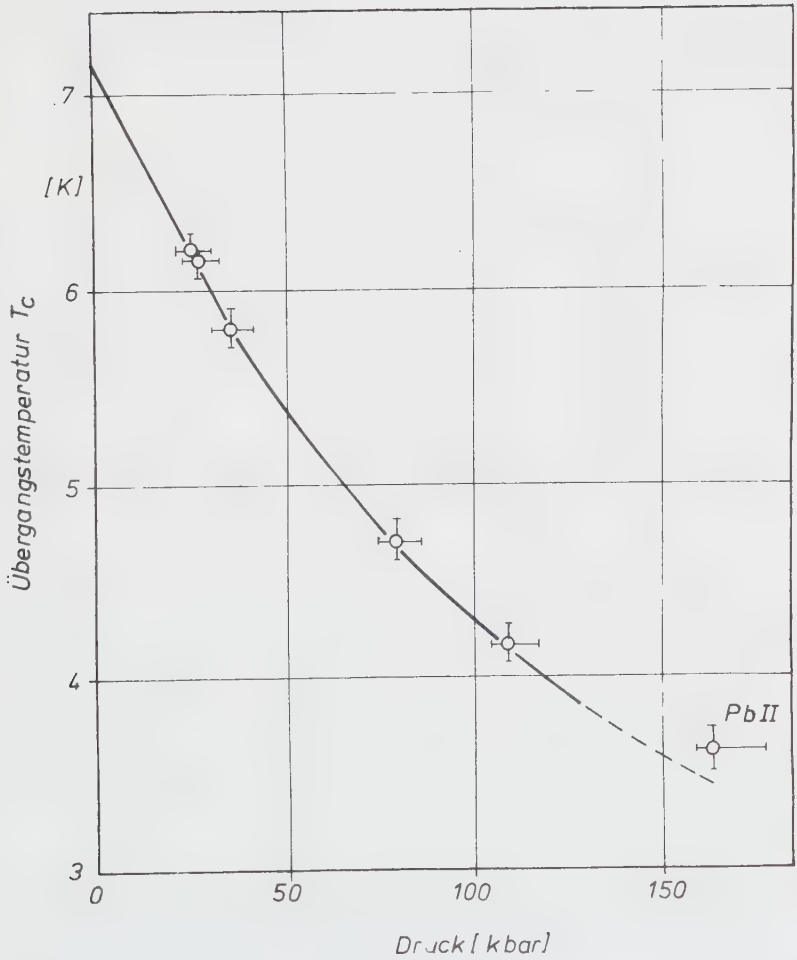
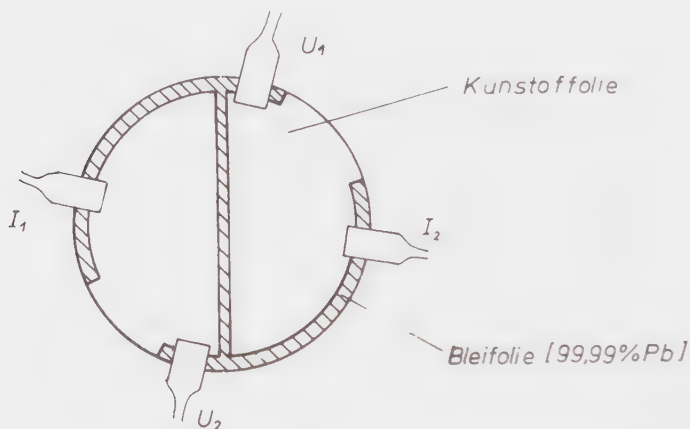


Abb. 9: Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei (nach Ref. 61)

3. Das Bleimanometer kann sehr klein hergestellt werden. Somit nimmt es sehr wenig Platz ein und beeinträchtigt die Gammaabsorption nur unwesentlich.

#### Druckbestimmung mit Hilfe eines Pb-Manometers

In dem letzten Abschnitt wurde bereits der Einbau einer Bleiprobe in eine Druckzelle angesprochen. Ihre einfache Form ist aus Abb. 10 zu ersehen.



$I_1, I_2$ : Stromzuführungen  
 $U_1, U_2$ : Spannungsabgriffe

Abb. 10. Das Bleimanometer

Zur Druckmessung dient der gerade Bleistreifen zwischen  $U_1$  und  $U_2$ , sein Widerstand wird in der in Abb. 11 angedeuteten Weise in Vierpunkttechnik gemessen. Die Kreisstücke, die  $U_1$  mit  $I_1$  und  $U_2$  mit  $I_2$  verbinden, sind zur Vermeidung zusätzlicher Kontaktspannungen, für den Übergang zur Supraleitung sind sie aber ohne Bedeutung. Die Bleiprobe wird so dünn wie möglich ausgewalzt, um Gammaabsorptionsverluste gering zu halten und um durch einen möglichst großen Widerstand die Messung zu erleichtern. Der spezifische Widerstand von Blei nimmt bei abnehmender Temperatur ab und erreicht ab etwa 10 K den konstanten Wert  $\rho_0 = 0.03 \rho_{R.T.}$  ( $\rho_{RT} = 18.6 \times 10^{-5} \Omega \text{ mm}$ ). In diesem Temperaturbereich weist der Bleistreifen (0.025 mm Dicke, 0.04 mm Breite

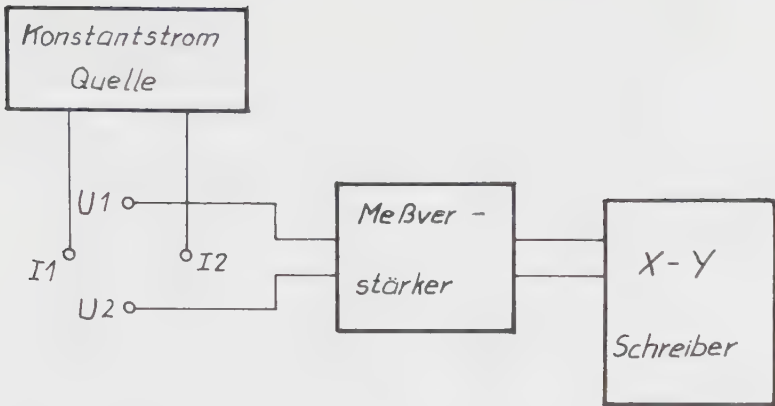


Abb. 11: Widerstandsmeßkreis zur Messung des Pb-Supraleitungsüberganges

4 mm Länge) damit einen Restwiderstand von  $R_0 \approx 2 \text{ m}\Omega$  auf. Über die Anschlüsse  $I_1$  und  $I_2$  wird das Manometer mit einem konstanten Gleichstrom von  $1 - 10 \text{ mA}$  beschickt; die zwischen  $U_1$  und  $U_2$  abgegriffene Spannung liegt damit etwa bei  $5 - 10 \text{ }\mu\text{V}$ . Sie wird mit einem empfindlichen Galvanometerverstärker verstärkt und auf die y-Achse eines x-y-Schreibers gegeben, die damit den Widerstand des Bleimanometers darstellt (s. Abb. 12). Es muß darauf hingewiesen werden, dass die bei der Widerstandsmessung dissipierte Leistung bei etwa  $5 \cdot 10^{-9} \text{ W}$  liegt und damit ausreichend gering ist, um keine Aufheizung der Probe zu verursachen. Die Zellentemperatur wird mit einem Germaniumwiderstand gemessen. Der Widerstand des Ge-Thermometers wird mit einem Konstantenstrom von  $10 \text{ }\mu\text{A}$  (bei  $4.2 \text{ K}$ ) ebenfalls in 4-Punkttechnik gemessen.

Das Germaniumthermometer sitzt in einer Bohrung des oberen Vorspannrings des  $\text{B}_4\text{C}$ -Stempels (s. Abb. 8) und befindet sich im Kryostaten über der Ebene der Druckzelle (wo sich das Bleimanometer befindet). Es hat über diesen Vorspannring und dem Stempel thermischen Kontakt zur Bleiprobe, deren Temperatur es messen soll. Diese thermische Kopplung ist nicht ideal, aus diesem Grund muß diese unzuverlässige thermische Ankopplung

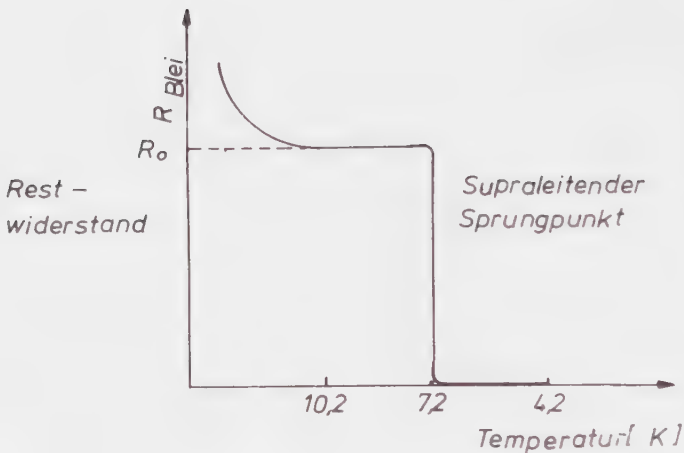


Abb. 12: Übergangskurve zur Supraleitung bei Nulldruck

experimentell berücksichtigt werden.

Die Aufnahme der Bleisprungkurve (Abb. 12) erfordert wegen der Temperaturgradienten in der Zange Sorgfalt. Eine Temperaturdifferenz zwischen Bleimanometer und Thermometer bewirkt eine Verschiebung der Übergangskurve längs der Temperatur-Achse und daraus folgt wiederum, daß sich der Druck scheinbar verschiebt. Diese Verschiebung erzeugt durch den Temperaturgradienten in der Zange, hängt von der Kühl- bzw. Heizrate ab. Diese muß so klein gehalten werden, daß die Kurven, die beim Abkühlen bzw. Aufwärmen gemessen werden, sich überdecken oder zumindest gegen eine gemeinsame Grenzkurve konvergieren (eine typische Abweichung bei diesem Meßprozess ist weniger als  $0.05^{\circ}\text{K}$ ).

#### Druckprofil innerhalb der Druckzelle

Wenn der Druck in der ganzen Druckzelle konstant ist, zeigt die Übergangskurve die Form eines scharfen Sprungs (s. Abb. 12). Ein Sprung dieser Art wurde jedoch nur bei Nulldruck beobachtet. Im allgemeinen Fall wird in der Druckzelle eine nicht homogene Druckverteilung vorliegen, die wegen der Radialsymmetrie allerdings nur von dem Radius der Druckzelle abhängt. Aus diesem Grund kann ein diagonal durch die Druckzelle gehender Bleistreif-

fen vollständige Informationen über die Druckverteilung in der ganzen Druckzelle liefern. Voraussetzung dafür ist, daß der diagonale Streifen konstanten Querschnitt besitzt und daß außerdem das Druckmaximum oder -Minimum mit dem Zellenmittelpunkt zusammenfällt. Die Druckverteilung hängt auf der anderen Seite von dem Aufbau der Druckzelle ab. Es sind zwei Typen von Druckverteilungen möglich:

1. Die Druckzelle ist schwerer komprimierbar als das unterstützende Pyrophyllit; das ergibt ein Druckmaximum in der Zellenmitte (s. Abb. 13).
2. Die Druckzelle ist leichter komprimierbar als das Pyrophyllit, wird also ein Druckminimum in der Zellenmitte haben (s. Abb. 13).

In beiden Fällen gemeinsam ist ein monotoner Druckverlauf vom Zellenmittelpunkt bis zum Rand des Pyrophyllitringes.

Die o.g. zwei Fälle kann man leicht an der Form der Sprungkurve unterscheiden und damit Information über das Druckprofil in der Zelle bekommen. Wie in Abb. 13 die Sprungkurve in beiden Fällen zeigt, wird am Rand der Druckzelle ein Druckgradient liegen, der sich in einer Verbreiterung des zugehörigen Teiles der Übergangskurve bemerkbar macht. Im Fall 1 z.B. liegt der Rand der Druckzelle an der unteren Grenze des Druckbereiches.

Da diese Voraussetzung nicht immer gegeben ist (die Druckzelle wird bei hohen Drücken manchmal stark deformiert, so daß das Druckmaximum nicht im Zellenmittelpunkt liegt), wurde ein anderes Bleimanometer /62/ verwendet. Dieses Manometer (s. Abb. 14) hat in seinem Steg an drei Stellen Verdickungen. Da dort der Widerstand des Steges kleiner ist als an den übrigen Stellen, weist die Sprungkurve des Bleimanometers an den entsprechenden Stellen stufenartige Abflachungen auf, wodurch genauere Aussagen über die Druckverteilung ermöglicht werden. In Abb. 14 ist eine solche Sprungkurve zu sehen.

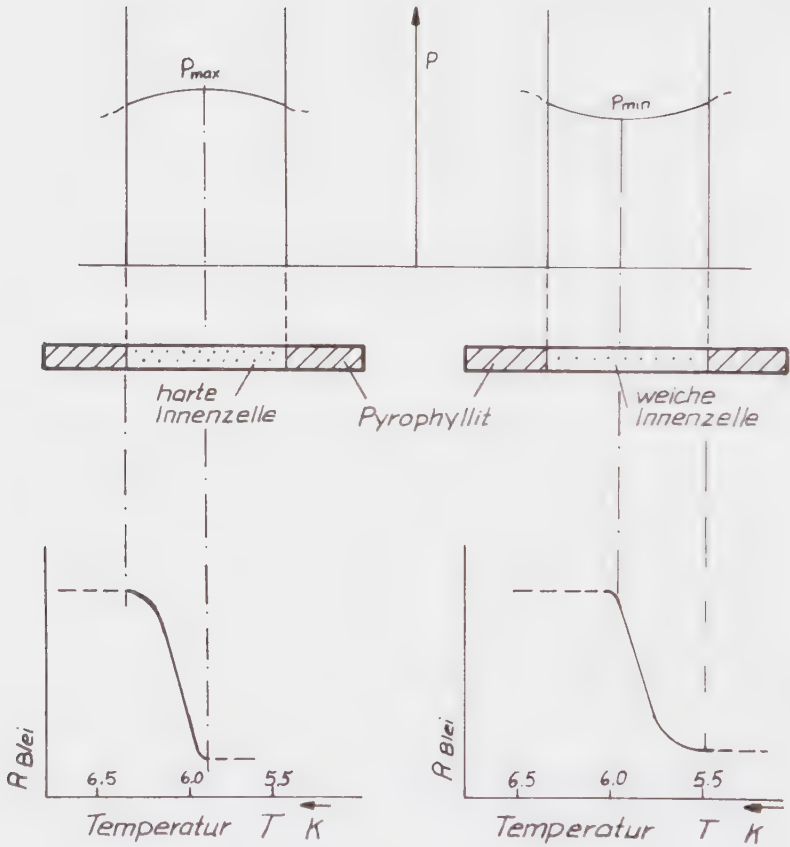


Abb. 13: Druckprofile der Innenzellen: links harte Innenzelle - Druckmaximum liegt in der Mitte, rechts weiche Innenzelle - Druckmaximum liegt am Rand. Der Druckverlauf ist entsprechend dem supraleitenden Bleisprung zugeordnet.

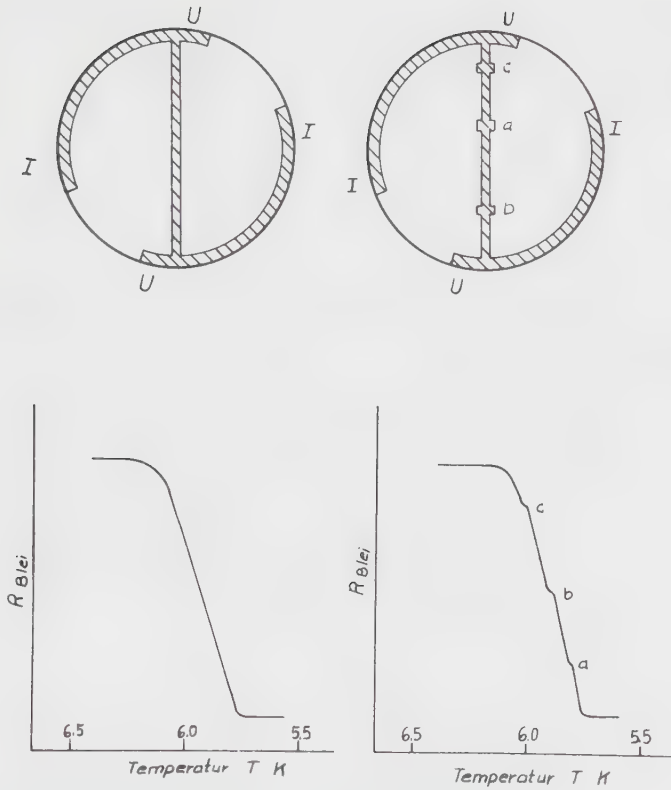


Abb. 14: Bleimanometer: - links, einfaches Manometer  
 - rechts mit Verdickungen zur Messung der Druckinhomogenitäten  
 - unten, die zugeordneten supraleitenden Übergänge

### 3.5 Die Hochdruckkamera für die Röntgen-Messungen

Diese Messungen wurden durchgeführt, um die Kompressibilität einiger Proben ( $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$ ) zu bestimmen. Die vorliegende Hochdruckkammer (Abb. 15) ermöglicht röntgenographische Messungen unter hohem Druck. Der Druck wird hier ebenfalls nach dem Bridgeman-Prinzip erzeugt (s. Abschn. 3.3). In Senkrechter Richtung wird der Druck der Probe von den Stempelflächen aufgefangen. Will man sichergehen, daß die Probe keinen uniaxialen Kräften ausgesetzt ist, muß man den Raum zwischen dem Dichtungsring und der Probe mit einer Flüssigkeit (Alkohol) ausfüllen. Der Druck in der Zelle kann durch Änderung der Kraft auf die Stempel variiert werden. Die Tellerfeder sorgt für eine gleichmäßige Kraftänderung.

Bei der vorliegenden Hochdruckzange bestehen die Stempel aus Diamant (0.3 mm Durchmesser). Dadurch ist es möglich, einen Röntgenstrahl mit geringem Intensitätsverlust durch die Probe zu schicken. Nach dem üblichen Debye-Scherrer-Verfahren ergeben sich auf dem Röntgenfilm Beugungsringe, aus deren Radien die Gitterkonstante der Probe bestimmt wird. Die Meßgenauigkeit der vorliegenden Apparatur ist so groß, daß die  $M_{\text{O}}\text{-K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ -Aufspaltung deutlich aufgelöst werden kann.

#### Druckbestimmung

Der Druck wird mit Hilfe von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgI}$  und  $\text{Ag}$  geeicht, bei denen die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten bekannt ist /63,64/. In der Zelle wird je nach Probe etwas  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgI}$  (oder  $\text{Ag}$ -Folie) zur Probensubstanz gegeben. Aus den zusätzlichen Röntgenreflexen kann der Druck bis auf ca. 3 kbar bestimmt werden. In der Regel stehen etwa 6 Reflexe zur Bestimmung des Druckes zur Verfügung. Fallen die Reflexe der zu untersuchenden Probe teilweise mit den  $\text{NaCl}$ -Reflexen zusammen, so sollten  $\text{AgI}$  oder  $\text{Ag}$  als Druckmanometer verwendet werden. In dieser Arbeit wurde  $\text{AgI}$  für  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{Ag}$ -Folie für  $\text{EuAl}_2$  verwendet.

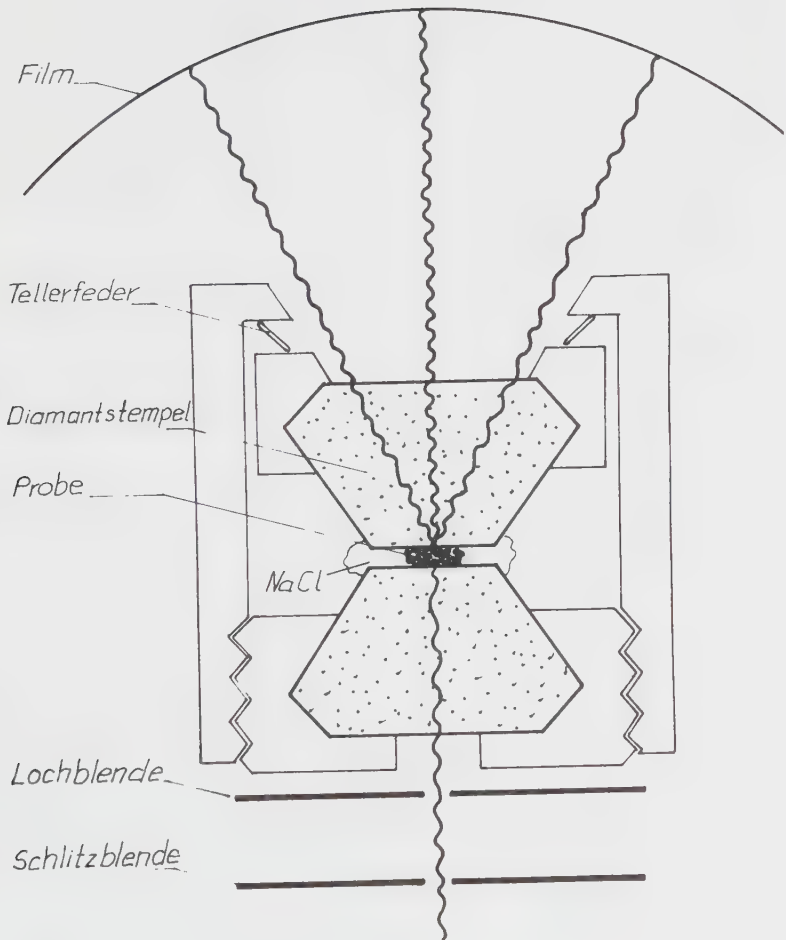


Abb. 15: Schematische Darstellung der Hochdruckkamera für die Röntgenmessungen

### Das Mössbauerspektrometer

Als Quellen für die ME-Messungen dienten  $^{151}\text{SmF}_3$  (100 mCi),  $\text{Ca } ^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  (2 mCi) und  $^{197}\text{Pt}$  (10 mCi)<sup>+</sup>. Die aktiven Durchmesser der Quellen betragen 4 mm. Der Nachweis der Gammastrahlung erfolgt mit einem NaJ(Tl)-Detektor (für die  $^{119}\text{Sn}$  und die  $^{197}\text{Au}$ -Messungen wurde ein Ge-Detektor verwendet). Die Quellen wurden mittels eines elektromechanischen Sinusantriebes bewegt. Die Spektren wurden in einem 512-Kanal Vielkanalanalysator gespeichert. Während der Hochdruckmessungen befanden sich Quelle und Absorber bei der Temperatur von 4,2 K.

<sup>+</sup>24 mg  $^{196}\text{Pt}$  (4 mm Durchmesser) wurden 2 Tage lang im Neutronenfluß von  $1 \cdot 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup> bestrahlt.

# IV TRANSFERIERTE HYPERFEINFELDER AN $^{119}\text{Sn}$ IN EU-CHALCO- GENIDEN

## 4.1 Meßergebnisse und ihre Auswertung

Zur Charakterisierung der mit  $\text{Sn}^{2+}$  substituierten Eu-Chalcogenide, die nach dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, sind zunächst Mössbauermessungen bei 77 K und 4.2 K ohne äußeren Druck mit Hilfe der  $^{119}\text{Sn}$   $\gamma$ -Resonanz durchgeführt worden. Damit konnte gezeigt werden, daß die  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen auf substitutionelle Gitterplätze eingebaut werden. Die mit einer  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle bei 77 K und 4.2 registrierten Mössbauerspektren sind für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  in Abb. 16 wiedergegeben. In beiden Fällen wird bei 77 K eine unaufgespaltene Absorptionslinie, bei 4.2 K hingegen ein magnetisch aufgespaltenes Hyperfeinspektrum beobachtet.

Die 77 K-Spektren wurden durch Anpassung einer einzelnen Lorentzlinie an die Meßdaten gefittet; an die 4.2 K Spektren wurde entsprechend dem  $3/2 \rightarrow 1/2$   $\gamma$ -Übergang von  $^{119}\text{Sn}$  eine Überlagerung von 6 Lorentzlinien mit dem theoretischen Intensitätsverhältnis angepaßt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Mössbauer-Fitparameter der Nulldruck-Spektren

|                                      | $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ |          | $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ |          |          |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|----------|---------------------------------------------|----------|----------|
|                                      | 77 K                                       | 4.2 K    | 77 K                                        | 4.2 K    | 1.5 K    |
| $\bar{W}2$ [mm/s]                    | 0.55(2)                                    | 0.68(2)  | 0.51(1)                                     | 0.66(3)  | 0.66(4)  |
| $S$ [mm/s]                           | 4.01(4)                                    | 4.02(2)  | 3.79(8)                                     | 3.86(2)  | 3.85(3)  |
| $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$ [T]     | -                                          | -4.88(3) | -                                           | 3.65(5)  | 3.97(5)  |
| $e \cdot Q \cdot V_{zz}/4$<br>[mm/s] | -                                          | 0.023(5) | -                                           | 0.022(4) | 0.022(3) |

Die bei 77 K beobachteten Linienbreiten lassen sich quantitativ durch Absorberdickenverbreiterung (verwendete effektive Absorberdicke  $t=2.5$  bei  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $t=3$  bei  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ ) und durch die Linienbreite der Emissionslinie der  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  Quelle [ $\bar{W} = 0.89$  mm/s, gemessen mit einem Sn-Metallabsorber (Absorberdicke:  $0.1 \text{ mg/cm}^2$   $^{119}\text{Sn}$ )] erklären, ohne daß eine Verbreiterung der Absorp-

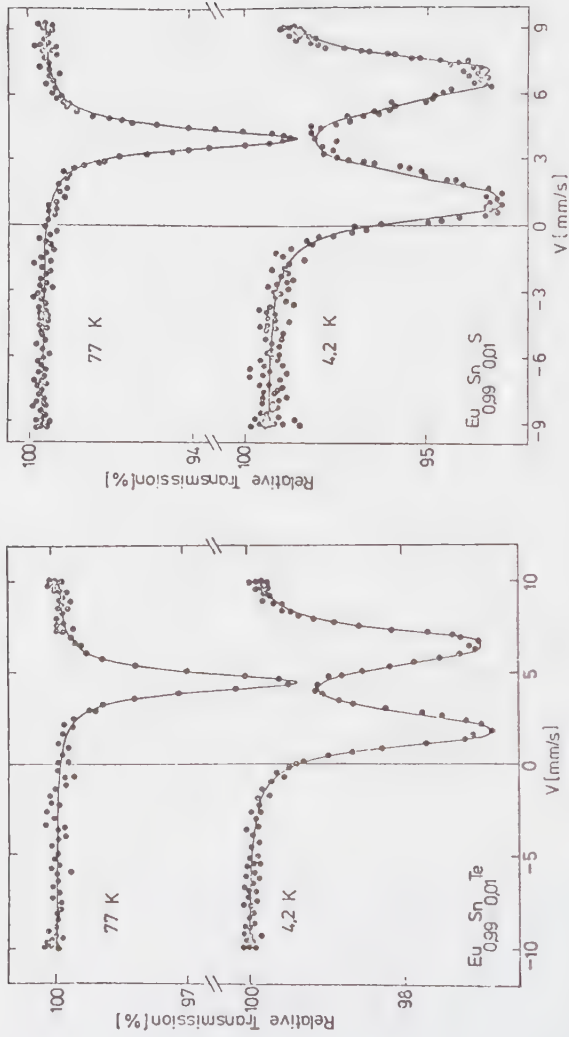


Abb. 16: Transmissionsspektren von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  bei 77 K und 4,2 K. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse einer Anpassung von Lorentz-Kurven an die Meßpunkte.

tionslinie der in den Eu-Chalkogeniden eingebauten  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen angenommen werden müßte. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen auf regulären  $\text{Eu}^{2+}$ -Gitterplätzen befinden und daß die lokale kubische Struktur durch den Einbau der  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen nicht wesentlich gestört wird. Die aus der Analyse der bei 4.2 K magnetisch aufgespaltenen Hyperfeinspektren resultierenden effektiven Hyperfeinfelder stimmen mit den früheren von Bykovetz /1/ erhaltenen Werten gut überein.

An beiden Proben wurden Hochdruck-Mössbauer-Untersuchungen mit Hilfe der  $^{119}\text{Sn}$   $\gamma$ -Resonanz bei 4.2 K, bei  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  zusätzlich bei 1.5 K, durchgeführt. Darüber hinaus wurde für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  auch die Druckabhängigkeit des Hyperfeinspektrums der 21.6 KeV  $\gamma$ -Linie von  $^{151}\text{Eu}$  untersucht, um mit früheren Ergebnissen von Klein /5/ an reinem EuS vergleichen zu können.

Die Ergebnisse der  $^{151}\text{Eu}$ -Messungen an  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  bei 4.2 K und bei äußeren Drucken von 0,41 und 64 kbar sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Werte der Fitparameter der  $^{151}\text{Eu}$  Hochdruck-Mössbauerspektren von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  bei 4.2 K

| p [kbar] | $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$ [T] | S [mm/s]   | $W/2$ [mm/s] |
|----------|----------------------------------|------------|--------------|
| 0        | - 31.1(2)                        | - 11.91(2) | 1.30(2)      |
| 41(3)    | - 33.7(3)                        | - 11.38(2) | 1.26(4)      |
| 64(4)    | - 34.6(3)                        | - 11.15(2) | 1.55(2)      |

Die Ergebnisse für das effektive Hyperfeinfeld am Eu-Kernort und für die Isomerieverschiebung der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie sind als Funktion des Drucks in Abb. 17 graphisch dargestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit nehmen sowohl  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  dem Betrage nach als auch die Isomerieverschiebung (relativ zu der verwendeten  $^{151}\text{SmF}_3$ -Quelle) mit zunehmendem Druck zu. Die druckinduzierte Zunahme der Isomerieverschiebung ergab sich zu  $\frac{\partial S}{\partial p} = (12 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  (mm/s.kbar), in Übereinstimmung mit dem von Klein /5/ für reines EuS gefundenen Wert von

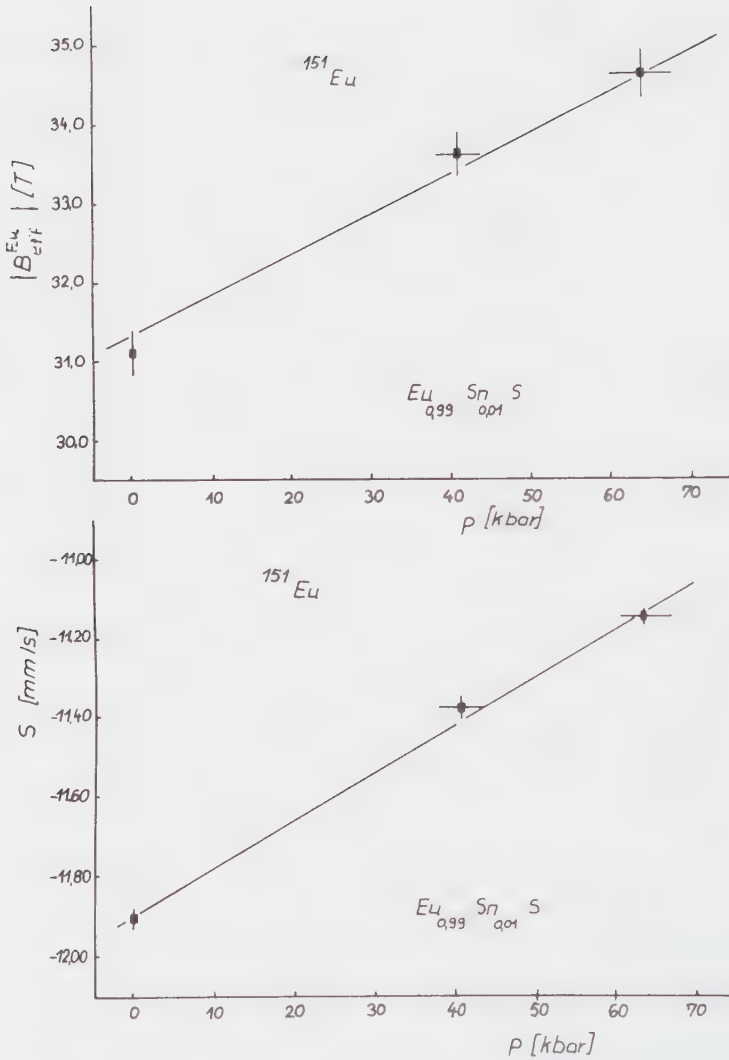


Abb. 17: Druckabhängigkeit von  $B_{eff}^{Eu}$  am Kernort von Eu und der Isomerieverschiebung der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie von  $^{151}\text{Eu}$  in  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  bei 4.2 K.

$(11.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ (mm/s} \cdot \text{kbar)}$ . Diese Zunahme der Isomerieverschiebung entspricht einer Zunahme der Elektronendichte am Kernort des Eu mit abnehmendem Volumen, wie sie durch eine Kompression der 5s-Schale von Eu erklärt werden kann. Die Druckabhängigkeit des effektiven Hyperfeinfeldes ergibt sich zu  $\partial |B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}| / \partial p = (5.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-2} \text{ T/kbar}$ , wieder in Übereinstimmung mit dem von Klein /5/ angegebenen Wert für reines EuS von  $\partial |B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}| / \partial p = (4.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ T/kbar}$ . Daraus kann geschlossen werden, daß die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der EuS-Matrix durch die einprozentige Sn-Dotierung nicht merklich verändert werden.

Die Ergebnisse der Hochdruck-Messungen mit Hilfe der  $^{119}\text{Sn}$   $\gamma$ -Resonanz sind für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  in Abb. 18 für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  in Abb. 19 zusammengestellt. In beiden Fällen ist die starke Zunahme des Betrages des effektiven Hyperfeinfeldes am  $^{119}\text{Sn}$ -Kernort deutlich zu erkennen. Außerdem lassen die Spektren die Erzeugung einer starken Textur des dem äußeren Druck ausgesetzten Absorbers erkennen. Das wirkte sich dahingehend aus, daß die Hochdruckspektren nicht mit den für texturfreie, polykristalline Absorber geltenden theoretischen Intensitätsverhältnissen von 3:2:1 gefittet werden konnten. Dementsprechend wurde das Intensitätsverhältnis bei den Hochdruckspektren als Parameter behandelt und im Bereich von 3:2:1 bis 3:4:1 angepasst. Die Ergebnisse der Computer-Anpassungen der  $^{119}\text{Sn}$ -Hochdruckspektren sind für beide untersuchte Substanzen in Tabelle 6 zusammengestellt.

Bei der Extrapolation der  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$ -Werte auf  $T=0 \text{ K}$  wurde angenommen, daß sie der Magnetisierung des Wirtsgitters proportional sind. Dabei wurde die von Zinn /4/ gemessene Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von EuS zugrundegelegt und die bekannten Druckabhängigkeiten der magnetischen Ordnungstemperaturen von EuS und EuTe berücksichtigt. Für  $\partial T_c / \partial p$  von EuS wurde ein Wert von  $+(0.25 \pm 0.05) \text{ K/kbar}$  angenommen, der den Mittelwert der beiden Messungen von Shrivastava /65/ und von Schwob /66/ darstellt.

Während das auf 0 K extrapolierte Hyperfeinfeld am Kernort  $B_{\text{eff}}^0$  in beiden Fällen mit zunehmendem Druck zunimmt, beobachtet man, wie aus Spalte 3 der Tabelle 6 ersichtlich, eine unterschiedliche Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebungen. In  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  nimmt S mit zunehmendem Druck leicht zu, während bei  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  eine geringfügige Abnahme beobachtet wird. Diese Ergebnisse werden zusammen mit den Hyperfeinfeldern im folgenden Abschnitt diskutiert.

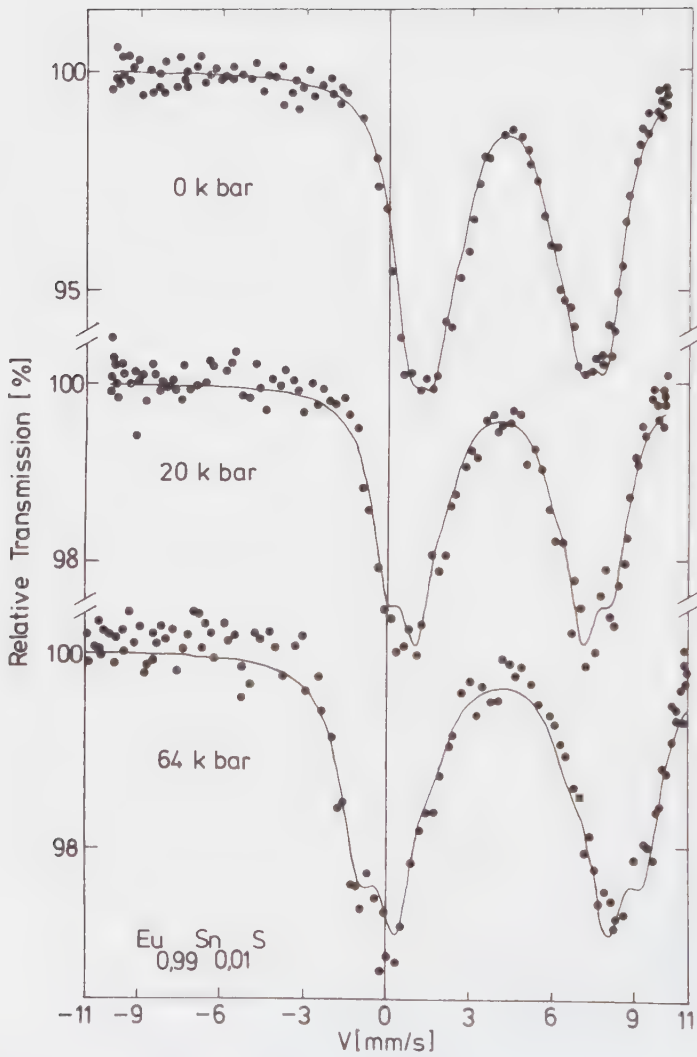


Abb. 18:  $^{119}\text{Sn}$ -Absorptionsspektren von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  bei 4.2 K und bei verschiedenen äußeren Drücken. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse der Computeranpassungen.

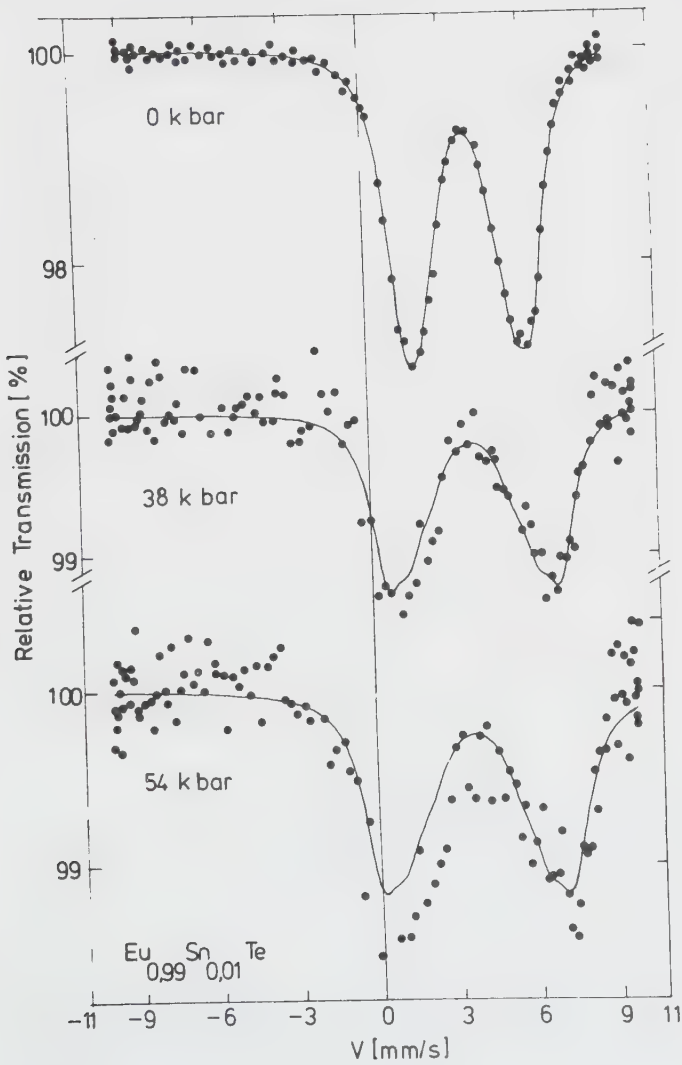


Abb. 19:  $^{119}\text{Sn}$ -Absorptionsspektren von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  bei 4,2 K und bei verschiedenen Drucken.

**Tabelle 6:** Ergebnisse aus den Anpassungen der Hochdruck-Mössbauerspektren von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  (bei 4.2 K) und von  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  (bei 4.2 K und 1.5 K), registriert mit der  $^{119}\text{Sn}$   $\gamma$ -Resonanz. In der letzten Spalte sind die auf  $T=0$  K extrapolierten Hyperfeinfelder am Kernort von Sn,  $B_{\text{eff}}^{\circ}$  angegeben (siehe Text).

| $p$ [kbar]             | $W/2$ [mm/s] | $S$ [mm/s] | $B_{eff}^{Sn}$ [T] | $B_{eff}^{\circ}$ [T] |         |         |           |
|------------------------|--------------|------------|--------------------|-----------------------|---------|---------|-----------|
| $Eu_{0.99}Sn_{0.01}S$  |              |            |                    |                       |         |         |           |
| 0                      | 0.68(2)      | 4.02(2)    | -4.88(3)           | -5.26(5)              |         |         |           |
| 20(2)                  | 0.69(4)      | 4.13(2)    | -6.03(4)           | -6.34(6)              |         |         |           |
| 41(3)                  | 0.78(4)      | 4.14(2)    | -6.65(4)           | -6.90(6)              |         |         |           |
| 64(4)                  | 0.83(4)      | 4.23(3)    | -7.60(4)           | -7.81(6)              |         |         |           |
| $Eu_{0.99}Sn_{0.01}Te$ |              |            |                    |                       |         |         |           |
|                        | 4.2 K        | 1.5 K      | 4.2 K              | 1.5 K                 | 4.2 K   | 1.5 K   |           |
| 0                      | 0.66(3)      | 0.66(4)    | 3.86(2)            | 3.85(3)               | 3.65(5) | 3.97(5) | +4.11(7)  |
| 21(2)                  | -            | 0.66(3)    | -                  | 3.85(4)               | -       | 4.71(6) | +4.87(8)  |
| 38(3)                  | 0.69(7)      | 0.71(6)    | 3.84(4)            | 3.87(5)               | 4.87(6) | 5.29(7) | +5.30(9)  |
| 54(4)                  | 0.81(8)      | 1.0 (1)    | 3.80(5)            | 3.82(6)               | 5.34(7) | 5.33(9) | +5.51(11) |

## 4.2 Diskussion der Meßergebnisse

### 4.2.1 Transferierte Hyperfeinfelder

Wie in Abschnitt 2.3 erläutert wurde, setzt sich das effektive Hyperfeinfeld am Kernort der substitutionellen  $^{119}\text{Sn}$ -Atome in Eu-Chalkogeniden aus zwei Beiträgen zusammen:

$$B_{\text{eff}}^{\text{Sn}} = B_{\text{thf}} + B_{\text{dip}}.$$

Der zweite Term stellt das Dipolarfeld dar, das sich als Summe des Lorentzfeldes, des Entmagnetisierungsfelds und der Beiträge der benachbarten Dipole zum lokalen Feld ergibt. Für ferromagnetisches EuS heben sich die dipolaren Beiträge der benachbarten Spins wegen der kubischen Symmetrie auf; außerdem ist das Entmagnetisierungsfeld für Kristallite, die sich aus vielen magnetischen Domänen zusammensetzen, gleich Null.

Dadurch ergibt sich für  $B_{\text{dip}}^{\text{O}}(\text{EuS})$  ein Wert, der gleich dem Lorentzfeld ist, also  $B_{\text{dip}}^{\text{O}} = J_{\text{s}}^{\text{O}}/3 = 0.517 \text{ T}$  ( $J_{\text{s}}^{\text{O}}$  ist gleich der Sättigungsmagnetisierung). Für EuTe im antiferromagnetischen Zustand sind die Beiträge des Lorentzfelds und des Entmagnetisierungsfeld gleich Null und  $B_{\text{dip}}$  ergibt sich als Summe der dipolaren Beiträge aller benachbarten magnetischen Momente zu  $B_{\text{dip}} = 0.326 \text{ T}$  /1/. Die Druckabhängigkeit von  $B_{\text{dip}}$  ergibt sich bei Kenntnissen der isothermen Kompressibilitäten aus der angenommenen Volumenabhängigkeit  $B_{\text{dip}} \cdot V = \text{konst.}$

Die Ergebnisse der Analyse der gemessenen und auf 0 K extrapolierten Hyperfeinfelder sind in folgender Tabelle 7 zusammengestellt. Die in Spalte 2 aufgeführten Werte der Tabelle 7: Effektive  $\text{Sn}^{2+}$  Hyperfeinfelder in  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ , extrapoliert auf 0 K und abgeleitete Werte von  $B_{\text{thf}}^{\text{O}}$  in Spalte 5. In Spalte 2 sind die berechneten Werte für die Gitterkonstante und in Spalte 4 diejenigen für  $B_{\text{dip}}$  angegeben. Die in Spalte 2 aufgeführten Werte der

| $p [\text{kbar}]$                           | $a [\text{\AA}]$ | $B_{\text{eff}}^{\text{O}} [\text{T}]$ | $B_{\text{dip}} [\text{T}]$ | $ B_{\text{thf}}^{\text{O}}  [\text{T}]$ |
|---------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|
| $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  |                  |                                        |                             |                                          |
| 0                                           | 5.968            | -5.26(5)                               | 0.517                       | 5.78(8)                                  |
| 20(2)                                       | 5.932            | -6.34(6)                               | 0.526                       | 6.87(8)                                  |
| 41(3)                                       | 5.894            | -6.90(6)                               | 0.536                       | 7.44(8)                                  |
| 64(4)                                       | 5.851            | -7.81(6)                               | 0.547                       | 8.36(8)                                  |
| $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ |                  |                                        |                             |                                          |
| 0                                           | 6.598            | +4.11(7)                               | 0.326                       | 3.78(9)                                  |
| 21(2)                                       | 6.538            | +4.87(8)                               | 0.335                       | 4.54(10)                                 |
| 38(3)                                       | 6.489            | +5.30(9)                               | 0.342                       | 4.90(11)                                 |
| 54(4)                                       | 6.442            | +5.51(11)                              | 0.349                       | 5.16(11)                                 |

Gitterkonstanten wurden unter Verwendung der von Shrivastava /65/ gemessenen 4.2 K-Kompressibilitäten von EuS ( $\kappa = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ ) berechnet. Für die 4.2 K-Kompressibilität von EuTe, die bisher nicht gemessen worden ist, wurde ein Wert  $\kappa = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  angenommen, wie er sich ergibt,

wenn man die 4,2 K-Kompressibilität von EuS mit dem Verhältnis der 300 K-Kompressibilitäten von EuTe und EuS multipliziert /66/. Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die absoluten Werte dieser Kompressibilitäten mit einer Unsicherheit bis zu 50 % behaftet sind, während das Verhältnis der beiden Kompressibilitäten wesentlich genauer sein sollte. Die in Spalte 4 der Tabelle 7 aufgeführten Werte von  $B_{\text{dip}}$  wurden auf die druckinduzierte Volumenänderung der Matrix korrigiert.

In einem Zweiparameter Austausch-Modell werden nur Beiträge der nächsten und übernächsten Eu-Nachbarn zum transferierten Hyperfeinfeld am  $\text{Sn}^{2+}$ -Kernort berücksichtigt. Im folgenden werden die Beiträge der 12 nächsten Eu-Nachbarn und der 6 übernächsten Eu-Nachbarn mit  $B_1$  bzw.  $B_2$  bezeichnet. Für ferromagnetisches EuS ergibt sich das transferierte Hyperfeinfeld zu  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} = 12 B_1 + 6 B_2$ . Im Falle von EuTe (antiferromagnetisch, MnO Typ) tragen hingegen nur die 6 übernächsten Nachbarn mit umgekehrtem Vorzeichen zu  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  bei, woraus  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} = -6 B_2$  resultiert. Das Vorzeichen von  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  in EuS wurde von Bykovetz /1/ als negativ gemessen, so daß damit für  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  im Falle von EuTe ein positives Vorzeichen angenommen werden muß. Unter Annahme dieser Vorzeichen von  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  sowie einem positiven Vorzeichen von  $B_{\text{dip}}$  in beiden Fällen ergeben sich die in der letzten Spalte der Tabelle 7 aufgeführten Werte der  $\text{Sn}^{2+}$ -transferierten Hyperfeinfeldern. Die Beträge von  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  sind in Abb. 20 als Funktion der Gitterkonstanten für EuS, EuSe und EuTe aufgetragen. Dabei sind auch die Nulldruckmessungen von Bykovetz /1/ berücksichtigt. Der für EuSe angegebene Feldwert entspricht der antiferromagnetischen Phase von EuSe, für die  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} = -6 B_2$  angenommen werden kann. Die punktierte Linie in Abb. 20 verbindet infolgedessen die  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$ -Werte im antiferromagnetischen Zustand ( $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} = -6 B_2$ ) von EuSe und EuTe und schließt eine lineare Extrapolation zur Gitterkonstanten von EuS mit ein. Unter der Voraussetzung, daß lineare Extrapolation physikalische Bedeutung besitzt, ergibt sich damit ein Beitrag der nächsten Eu-Nachbarn zu  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  in EuS als Differenz zwischen dem gesamten  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$ -Wert und dem für antiferromagnetische Struktur extrapolierten Wert zu  $12 B_1 = -(0.82 \pm 0.05) \text{T}$ .

Aus der Steigung der punktierten Geraden in Abb. 20 ergibt sich die Volumenabhängigkeit von  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$ , wie sie durch

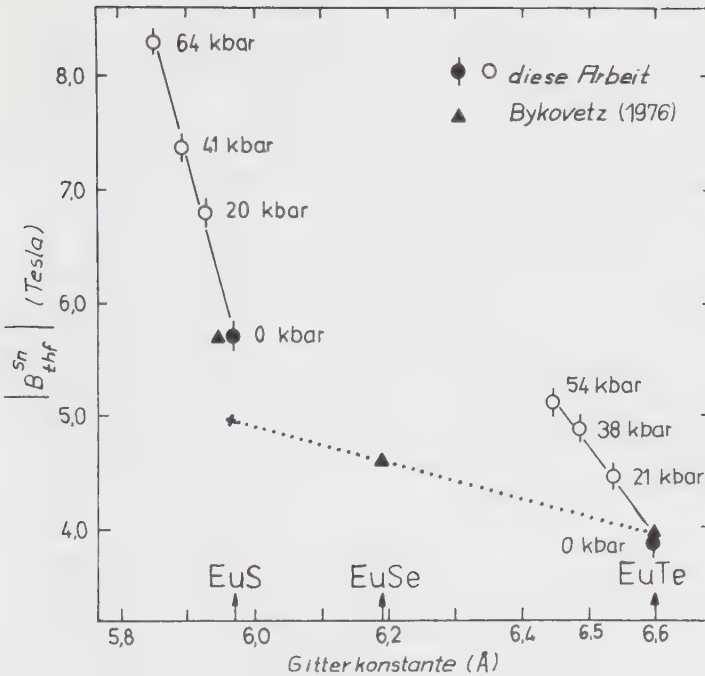


Abb. 20: Die Beträge von  $B_{thf}^{Sn}$  für  $Eu_{0.99}Sn_{0.01}S$  und  $Eu_{0.99}Sn_{0.01}Te$  und die Nulldruckmessungen von Bykovetz /17/ sind als Funktion der Gitterkonstanten aufgetragen.

chemische Variation der Anionen verursacht wird:

$(\partial |B_{thf}^{Sn}| / \partial \ln V)_{ch} = -3.6$  T. Andererseits ergeben sich aus den Steigungen der durchgezogenen Linien in Abb. 20 Werte für die druckinduzierte Volumenabhängigkeit der Beträge von  $B_{thf}^{Sn}$ :  $(\partial |B_{thf}^{Sn}| / \partial \ln V)_p = -(17 \pm 2)$  T für EuTe und  $(\partial |B_{thf}^{Sn}| / \partial \ln V)_p = -(45 \pm 4)$  T für EuS. Die druckinduzierte Änderung von  $B_{thf}^{Sn}$  ist also im Falle von EuTe 4.7 mal und im Falle von EuS 12.5 mal größer als  $(\partial |B_{thf}^{Sn}| / \partial \ln V)_{ch}$ . Das ist in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß die Zunahme des Gitterparameters von EuS über EuSe zu EuTe im wesentlichen auf die Zunahme der Ionenradien beruht und nur teilweise mit einem "chemischen Druck" in Beziehung gebracht werden kann.

Die Tatsache, daß das  $\text{Sn}^{2+}$  transferierte Hyperfeinfeld  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  in EuS mit abnehmender Gitterkonstanten dem Betrage nach etwa dreimal stärker ansteigt als in EuTe, läßt auf einen beträchtlichen Beitrag ( $12 B_1$ ) der nächsten Eu-Nachbarn schließen. Dies ergibt sich aus der Annahme, daß der Austausch auch mit den nächsten Nachbarn wesentlich stärker abstandsabhängig ist als der Superaustausch mit dem übernächsten Nachbarn /41,5/. Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente zeigen somit, daß die von Bykovetz gemachte Aussage, daß in EuS nur unwesentliche Beiträge der nächsten Nachbarn zu  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  vorliegen, nicht haltbar ist. Diese Aussage beruht auf der linearen Extrapolation von  $6B_2$  zur Gitterkonstanten von EuS, die aufgrund der Abhängigkeit der Superaustausch-Wechselwirkung von der Kovalanz der chemischen Verbindungen ohnehin fragwürdig ist, da die Kovalanz von EuTe zu EuS stark abnimmt.

Ein Vergleich mit den am Kernort von Eu gemessenen Hyperfeinfeldern (mit der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanz von  $^{151}\text{Eu}$ ) erscheint an dieser Stelle sinnvoll. In diesem Falle ist  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  als Summe von drei Beiträgen anzusetzen:  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = B_c + B_{\text{thf}} + B_{\text{dip}}$ . Genaue Werte von  $B_c$  (corepolarization) wurden durch ESR-Messungen an  $\text{Eu}^{2+}$  in Sr-Chalkogeniden ermittelt /67/, und zwar für  $\text{Eu}^{2+}$  in SrTe:  $B_c = -28.3$  T und für  $\text{Eu}^{2+}$  in SrSe:  $B_c = -29.2$  T. Werte von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  können aus den Mössbauermessungen von Sauer /68/ für EuTe und EuSe entnommen werden:  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = -(25.6 \pm 0.3)$  T für EuTe und  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = -(26.2 \pm 0.25)$  T für EuSe. Mit  $B_{\text{dip}} = 0.236$  T für EuTe und  $B_{\text{dip}} = 0.395$  T für EuSe /1/, ergeben sich damit Werte für die transferierten Hyperfeinfeld  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  für beide Verbindungen:  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}} = 2.38$  T für EuTe und  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}} = 2.61$  T für EuSe. Offensichtlich zeigt  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  nur eine geringfügige Zunahme von EuTe zu EuSe mit chemisch induzierter Abnahme der Gitterkonstanten. Entsprechend nimmt  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  in EuTe unter Druck nur ganz unwesentlich mit abnehmender Gitterkonstanten zu ( $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial \ln V_p = -2(1) \text{ T} / 5$ ). Daraus kann geschlossen werden, daß  $B_2^{\text{Eu}}$  nur sehr wenig von Eu-Eu Abstand abhängig ist. Unter der Annahme, daß  $B_2^{\text{Eu}}$  zum Superaustauschparameter  $J_2$  proportional ist, entspricht dies der nur geringen Zunahme der Néel Temperatur von EuTe unter Druck /69/.

Demgegenüber zeigen die Messungen dieser Arbeit, daß das  $\text{Sn}^{2+}$ -transferierte Hyperfeinfeld  $B_2^{\text{Sn}}$  von EuTe zu EuSe

dem Betrage nach drastisch unter Druck zunimmt (s. Abb. 20). Daraus kann geschlossen werden, daß  $B_2^{\text{Sn}}$  viel empfindlicher auf Änderungen der Gitterkonstanten reagiert als  $B_2^{\text{Eu}}$ . Dieses unterschiedliche Verhalten von  $B_2^{\text{Sn}}$  und  $B_2^{\text{Eu}}$  kann damit erklärt werden, daß beim Superaustausch-Mechanismus, der über die p-Orbitale der Chalkogenligande verläuft, unterschiedliche Orbitale der Kationen ( $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Sn}^{2+}$ ) beteiligt sind. Während die transferierten Hyperfeinfelder an  $^{151}\text{Eu}$  auf die 5d-Orbitale von  $\text{Eu}^{2+}$  zurückzuführen sind, werden die transferierten Hyperfeinfelder an  $^{119}\text{Sn}$  durch die 5s-Orbitale ( $\text{Sn}^{2+}$ ) verursacht. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß die Isomerieverschiebung der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie um  $^{151}\text{Eu}$  als Funktion des Druckes und als Funktion der chemisch induzierten Änderung der Gitterkonstanten ein nahezu identisches Verhalten zeigt, wie  $B_2^{\text{Sn}}/5\%$ . Dies mag damit erklärt werden, daß die beobachtete Änderung der Isomerieverschiebung der  $^{151}\text{Eu}$   $\gamma$ -Resonanzlinie im wesentlichen durch die Kompression der 5s-Schale verursacht wird.

#### 4.2.2 Isomerieverschiebungen

Die Druckabhängigkeit eines Mössbauerisotops wird durch die Größe der Isomerieverschiebungs-Kalibrierungskonstanten  $\alpha$  bestimmt (s. Abschnitt 2.1.):  $(\partial S/\partial P)_T = \alpha(\partial \rho(o)/\partial P)$ , wobei  $\rho(o)$  die Elektronendichte am Kernort des Absorbers darstellt. Für  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerübergang ist  $\alpha = 0.042 \text{ a}_0^3 \text{ mm/s}$  und damit etwa eine Größenordnung kleiner als für  $^{57}\text{Fe}$  ( $\alpha = 0.353 \text{ a}_0^3 \text{ mm/s}$ ). Aus diesem Grunde erwartet man bei  $^{119}\text{Sn}$  Messungen in den Eu-Chalkogeniden eine wesentlich schwächere Druckabhängigkeit der  $^{119}\text{Sn}$  Isomerieverschiebung als bei den Messungen an  $^{151}\text{Eu}$ .

Bei den vorliegenden  $^{119}\text{Sn}$  Hochdruckmessungen wurden eine unterschiedliche schwache Zunahme bzw. Abnahme der  $^{119}\text{Sn}$  Isomerieverschiebung unter Druck beobachtet. Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung sind für beide  $\gamma$ -Resonanzen in der folgenden Tabelle 8 zusammengefaßt. Die Isomerieverschiebungen der 23.8 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie von  $^{119}\text{Sn}$  sind für beide Verbindungen,  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  in Abb. 21 als Funktion der Gitterkonstanten

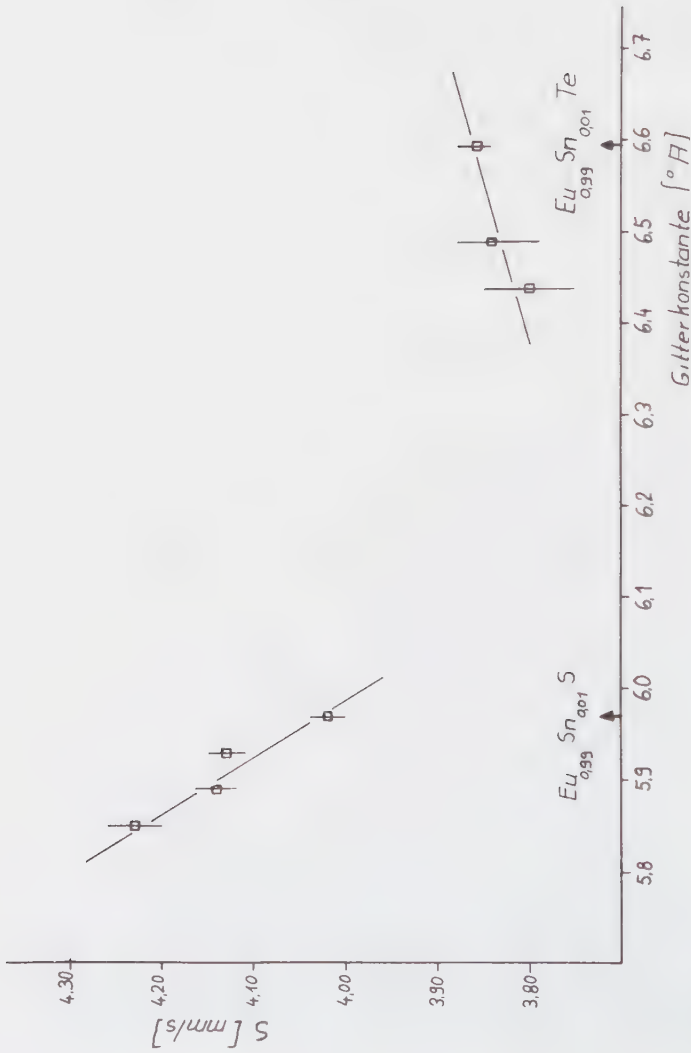


Abb. 21: Die Isomerieverschiebungen der 23.8 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  als Funktion der Gitterkonstanten dargestellt.

aufgetragen.

Tabelle 8: Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebungen der  $^{119}\text{Sn}$  23.8keV  $\gamma$ -Resonanzlinie für  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ . Die entsprechenden Volumenkoeffizienten der  $^{151}\text{Eu}$ -Messungen sind ebenso angegeben /5/.

|      | Volumen-<br>koeffizienten<br>von S [mm/s] | $^{119}\text{Sn}$ | $^{151}\text{Eu}$ |
|------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| EuS  | $\partial S/\partial \ln V$               | -0.33(10)         | -7.6(1)           |
| EuTe | $\partial S/\partial \ln V$               | +0.08(7)          | -7.6(2)           |

Die druckinduzierte Erhöhung der Elektronendichte am Kernort des Eu bei den Eu-Chalkogeniden wird in erster Linie durch die Kompression der geschlossenen 5s-Schale verursacht. Die Tatsache, daß  $\partial S/\partial \ln V$  für EuS und EuTe gleich ist, wird so interpretiert, daß die Kompression des Anteils der 6s-Schale, der als Folge der Kovalanz der Bindung beim Europium verbleibt, weniger wichtig ist. Die unterschiedlichen Volumenabhängigkeiten der  $^{119}\text{Sn}$ -Isomerieverschiebungen von EuS und EuT können auf folgende Art und Weise verstanden werden: Das  $\text{Sn}^{2+}$ -Ion wird in den Verbindungen  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$  und  $\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$  aufgrund der unterschiedlichen Ionizität /70/ in EuS (27 %) und EuTe (22 %) verschiedene lokale elektronische Struktur besitzen. In EuS soll Sn die Konfiguration  $5s^2 5p^x$  besetzt sein. Die Zunahme von  $\rho(o)$  mit steigendem Druck kann darauf zurückgeführt werden, daß die Zunahme von  $\rho(o)$  durch Kompression der 5s-Schale überwiegt gegenüber der Abnahme von  $\rho(o)$  durch Erhöhung der 5p-Abschirmung. EuTe besetzt die Konfiguration  $5s^2 5p^{x'}$  mit  $x' > x$ . (EuS ist mehr ionisch als EuTe). Als Folge davon wird mit zunehmendem Druck der Effekt der steigenden 5p-Abschirmung gegenüber demjenigen der Kompression der 5s-Schale überwiegen, und damit wird die gesamte Elektronendichte am Kernort des  $\text{Sn}^{2+}$  in EuTe schwach abnehmen.

## V HYPERFEINFELDER IN INTERMETALLISCHEN EU-VERBINDUNGEN

### 5.1 Meßergebnisse und ihre Auswertung

In dem zweiten Teil dieser Arbeit wird über Hochdruckexperimente mit Hilfe der  $\gamma$ -Resonanzen von  $^{151}\text{Eu}$  (21.6 keV), der  $^{119}\text{Sn}$  (23.8 keV) und der  $^{197}\text{Au}$  (77.4 keV) an intermetallischen Verbindungen des Eu berichtet. Ziel der Untersuchungen war es, durch Messung der Volumenabhängigkeiten der magnetischen Hyperfeinfelder am Kernort des  $^{151}\text{Eu}$  und der transferierten Hyperfeinfelder am Kernort von  $^{119}\text{Sn}$  bzw. von  $^{197}\text{Au}$  Informationen über die verschiedenen Beiträge zu den Hyperfeinfeldern und deren Volumenabhängigkeiten zu gewinnen.

In intermetallischen Verbindungen des Eu müssen die effektiven Hyperfeinfelder am Kernort von Eu als Summe von 4 Beiträgen betrachtet werden /6,25/

$$B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = B_c + B_{\text{le}}^{\text{s}} + B_{\text{thf}}^{\text{n}} + B_{\text{dip}}.$$

dabei bedeutet  $B_c$  der Beitrag der Rumpfelektronenpolarisation,  $B_{\text{le}}^{\text{s}}$  der Beitrag der Leitungselektronenpolarisation,  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  der Beitrag der transferierten Hyperfeinfelder durch die 4f Momente der Nachbarionen;  $B_{\text{dip}}$  bezeichnet wie vorher das gesamte Dipolarfeld.

Um die Ergebnisse interpretieren zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit nur solche Verbindungen untersucht, für die diese verschiedenen Beiträge zum effektiven Hyperfeinfeld einigermaßen gut bekannt sind. Eine Aufstellung der untersuchten Verbindungen, den dazugehörigen  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  Werten und deren Zerlegung in die verschiedenen Beiträge ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

### Hochdruckmessungen mit der $^{151}\text{Eu}$ - $\gamma$ -Resonanz

Zunächst wurde in allen Verbindungen, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind, die Druckabhängigkeiten des effektiven Hyperfeinfelds am Kernort von Eu und der Isomerieverschiebung der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie bei 4.2 K untersucht. Da alle Verbindungen bei dieser Temperatur magnetisch geordnet sind (s. Tabelle 9), beobachtet man in allen Fällen ein magnetisches Hyperfeinspektrum.

Die Druckabhängigkeiten der  $^{151}\text{Eu}$ -Hyperfeinspektren von  $\text{EuSn}_3$ ,  $\text{EuAl}_2$ ,  $\text{EuAl}_4$ ,  $\text{EuCu}_2$  und  $\text{EuCu}_5$  sind in Abb. 22 bis 26 wiedergegeben. Die Spektren wurden mit einer Überlagerung

Tabelle 9: Übersicht über die untersuchten intermetallischen Eu-Verbindungen, deren Eu-Hyperfeinfelder  $B_{\text{eff}}^0$  (extrapoliert auf  $T = 0\text{ K}$ ) und der Zerlegung in die verschiedenen Beiträge (s. Text).

|                    | $\text{EuSn}_3$ (b) | $\text{EuAl}_2$ (a) | $\text{EuAl}_4$ (a) | $\text{EuCu}_5$ (c) | $\text{EuCu}_2$ (a) | $\text{EuZn}_2$ (d) |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $B_c$              | -34 (2)             | -34 (2)             | -34 (2)             | -34 (2)             | -34 (2)             | -34 (2)             |
| $B_{\text{le}}^s$  | +6.2 (4)            | +10.5 (2.0)         | +4 (2)              | +7.6 (5)            | +14 (2)             | -                   |
| $B_{\text{thf}}^n$ | -0.6 (6)            | -4.5 (1.0)          | -1 (1)              | -0.5 (5)            | 0 (1)               | -                   |
| $B_{\text{eff}}^0$ | -28.4 (3)           | -28 (1)             | -29 (1)             | -26.9 (3)           | -20 (1)             | -23.8 (3)           |

(a) Ref. 25

(b) Ref. 7

(c) Ref. 33

(d) Ref. 49

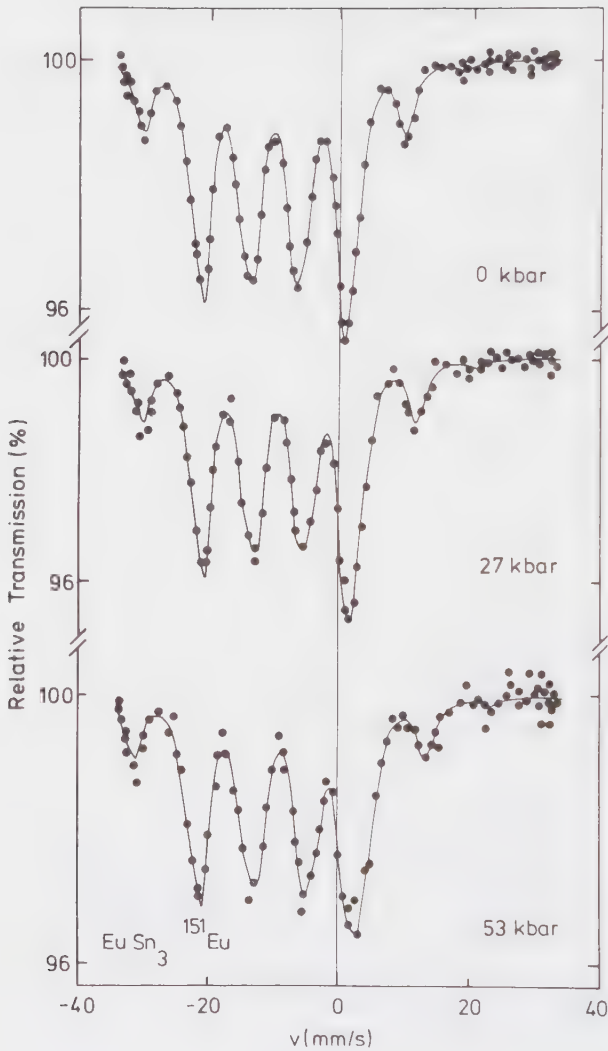


Abb. 22:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuSn}_3$  bei 4.2 K und bei verschiedenen äußeren Drücken. Die durchgezogene Kurve stellt das Ergebnis der Computeranpassung dar.

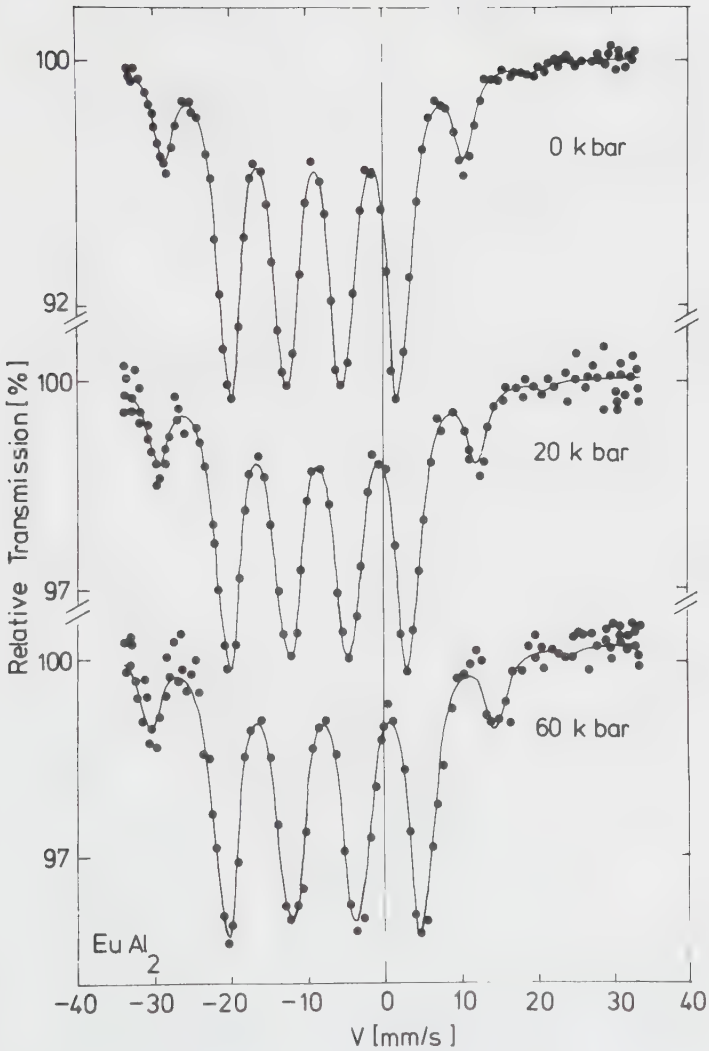


Abb. 23:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuAl}_2$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drücken.

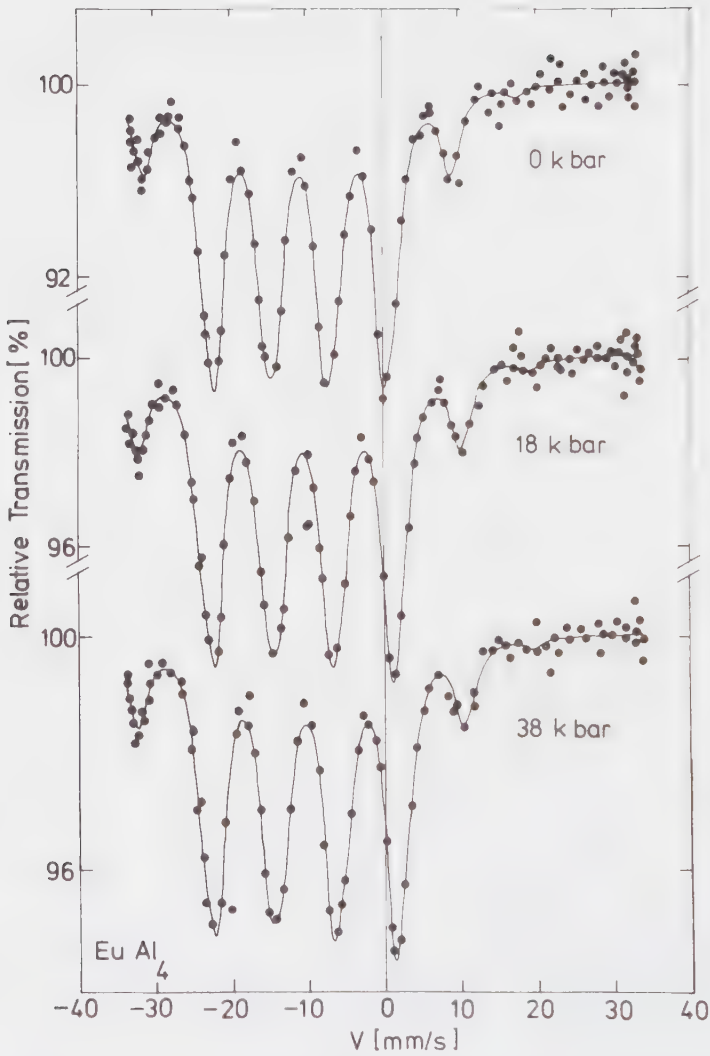


Abb. 24:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuAl}_4$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drucken.

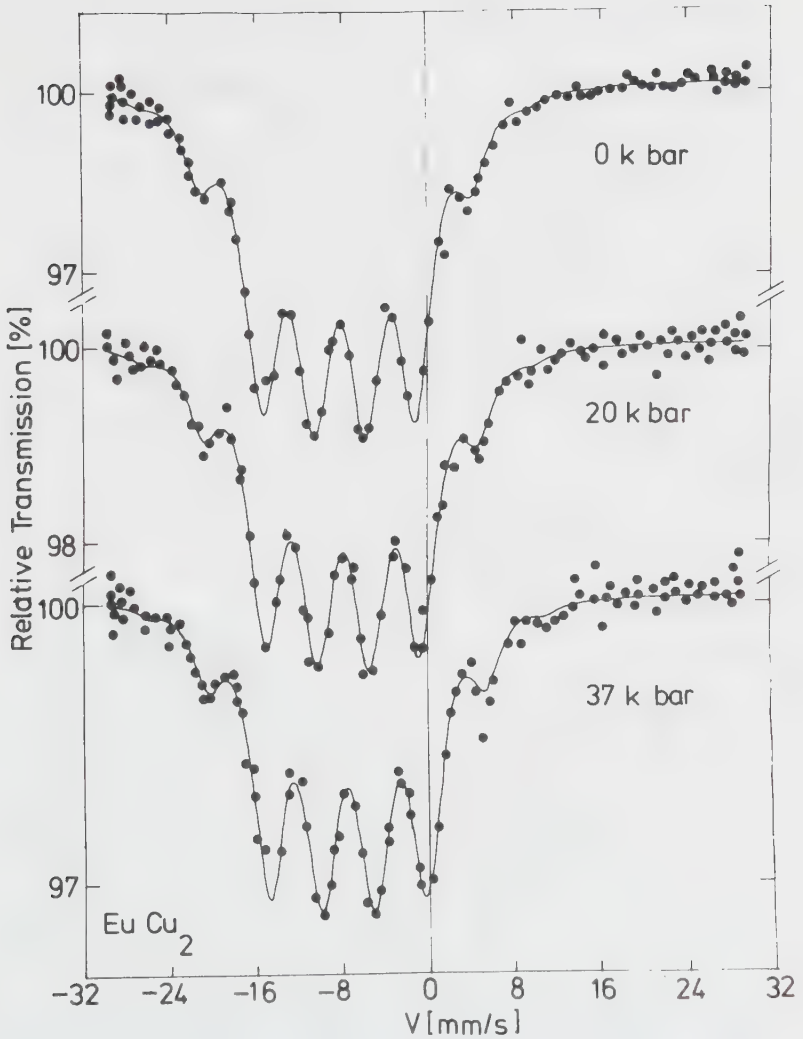


Abb. 25:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuCu}_2$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drucken.

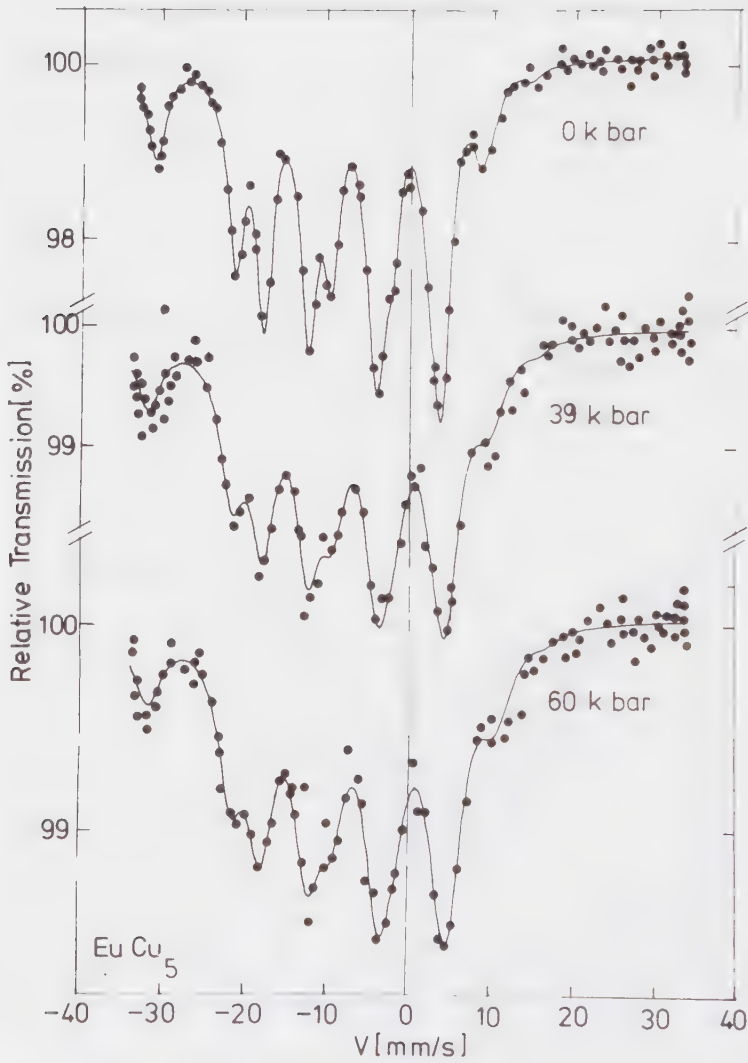


Abb. 26:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuCu}_5$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drucken.

von 18 Lorentzlinien mit den theoretischen Intensitätsverhältnissen, wie sie für einen polykristallinen Absorber ohne Textur erwartet werden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Im Fall von  $\text{EuSn}_3$  wurde wegen einer geringfügigen  $\text{Eu}^{3+}$ -Verunreinigung eine zusätzliche unaufgespaltene Lorentzlinie mitangepaßt.

Die Ergebnisse der Computeranpassungen sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt. Die in Spalte 3 angegebenen Werte für die experimentale Linienbreite nehmen unter Druck nur geringfügig zu, woraus man schließen kann, daß die Inhomogenität des Drucks in der verwendeten Hochdruckzelle keine Bedeutung für die vorliegenden Messungen besitzt. Nur im Falle von  $\text{EuCu}_5$  wird eine elektrische Quadrupolaufspaltung beobachtet, deren Größe sich als Funktion des Drucks innerhalb der Meßgenauigkeit nicht ändert ( $V_{zz} = +2.5 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$  bei 0 kbar). In den anderen nichtkubischen Verbindungen ( $\text{EuAl}_4$  und  $\text{EuCu}_2$ ) ist die elektrische Quadrupolaufspaltung jeweils innerhalb der Meßgenauigkeit verschwindend klein.

Die in der Spalte 4 angegebenen Werte für die Isomerieverschiebung  $S$  sind in Abb. 27 als Funktion des Drucks graphisch dargestellt. In allen Fällen nimmt  $S$  innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeit linear mit dem Druck zu. Aus den Steigungen der in Abb. 27 eingezeichneten Geraden ergeben sich die Druckkoeffizienten der Isomerieverschiebung. Diese sind in Spalte 5 der Tabelle 10 ebenfalls angegeben.

Die in Spalte 6 der Tabelle 10 angegebenen Werte von  $|B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}|$  sind in Abb. 28 als Funktion des Drucks zusammen mit den Ergebnissen von Röhler /2/ für  $\text{EuZn}_2$  als Funktion des Drucks graphisch dargestellt. In allen Fällen wird eine lineare Druckabhängigkeit von  $|B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}|$  beobachtet, wobei allerdings die Größe des Hyperfeinfelds in  $\text{EuZn}_2$  mit zunehmendem Druck abnimmt, während sie in allen anderen untersuchten Fällen zunimmt.

Zusätzlich wurde von einer verdünnten  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$  Verbindung die Druckabhängigkeit des effektiven Hyperfeinfeldes untersucht, um Informationen über die Anteile der verschiedenen  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  Beiträge an der gesamten Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  zu gewinnen. Unter der Voraussetzung, daß sich  $B_c$  mit dem Druck nicht ändert, kann auf diese Weise unterschied-

Tabelle 10: Zusammenstellung der Fitparameter der  $^{151}\text{Eu}$ -Hochdruckspektren der untersuchten Verbindungen bei 4.2 K

| Verbindung                                  | p<br>[kbar] | W/2<br>[mm/s] | S<br>[mm/s] | S/·p<br>[mm/s·kbar]     | $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$<br>[T] | $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \cdot p$<br>[T/kbar] |
|---------------------------------------------|-------------|---------------|-------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $\text{EuSn}_3$                             | 0           | 1.15(2)       | -10.04(4)   |                         | 28.1(7)                             |                                                    |
|                                             | 27(3)       | 1.19(4)       | - 9.66(4)   |                         | 29.8(3)                             |                                                    |
|                                             | 41(3)       | 1.21(6)       | - 9.35(5)   | $+1.7(1) \cdot 10^{-2}$ | 30.5(4)                             | $6.5(5) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 53(4)       | 1.30(7)       | - 9.08(4)   |                         | 31.6(4)                             |                                                    |
| $\text{EuAl}_2$                             | 0           | 1.33(2)       | -8.94(1)    |                         | 27.0(3)                             |                                                    |
|                                             | 19(4)       | 1.31(5)       | -8.53(3)    |                         | 28.7(3)                             |                                                    |
|                                             | 42(4)       | 1.45(4)       | -8.18(4)    | $+1.8(1) \cdot 10^{-2}$ | 29.8(4)                             | $6.0(5) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 60(5)       | 1.55(4)       | -7.87(4)    |                         | 31.0(5)                             |                                                    |
| $\text{EuAl}_4$                             | 0           | 1.27(3)       | -10.98(2)   |                         | 27.8(4)                             |                                                    |
|                                             | 18(3)       | 1.34(3)       | -10.71(2)   | $+1.3(1) \cdot 10^{-2}$ | 29.1(4)                             | $5.3(5) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 30(4)       | 1.32(3)       | -10.56(3)   |                         | 29.4(4)                             |                                                    |
| $\text{EuCu}_2$                             | 0           | 1.59(2)       | - 8.27(4)   |                         | 17.3(3)                             |                                                    |
|                                             | 20(2)       | 1.57(5)       | - 7.90(4)   | $+2.0(5) \cdot 10^{-2}$ | 17.5(4)                             | $1.3(5) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 37(3)       | 1.50(5)       | - 7.56(4)   |                         | 17.8(4)                             |                                                    |
| $\text{EuCu}_5$                             | 0           | 1.20(5)       | - 8.26(2)   |                         | 27.4(3)                             |                                                    |
|                                             | 20(3)       | 1.25(4)       | - 7.99(4)   |                         | 28.0(3)                             |                                                    |
|                                             | 39(3)       | 1.89(7)       | - 7.92(6)   | $+1.0(1) \cdot 10^{-2}$ | 28.5(5)                             | $2.7(5) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 60(4)       | 2.01(9)       | - 7.63(6)   |                         | 29.0(4)                             |                                                    |
| $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$ | 0           | 1.35(2)       | -10.09(7)   |                         | 27.6(7)                             |                                                    |
|                                             | 15(2)       | 1.40(2)       | - 9.69(9)   |                         | 28.7(8)                             |                                                    |
|                                             | 40(3)       | 1.52(3)       | - 9.62(8)   | $+1.4(1) \cdot 10^{-2}$ | 29.2(9)                             | $3.0(6) \cdot 10^{-2}$                             |
|                                             | 54(3)       | 1.54(2)       | - 9.37(8)   |                         | 29.5(7)                             |                                                    |

den werden, ob  $B_{\text{le}}^{\text{S}}$  oder  $B_{\text{thf}}^{\text{N}}$  den Hauptanteil zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  liefert.  $\text{EuSn}_3$  wurde deshalb als Testsubstanz für diese Fragestellung ausgesucht, weil aufgrund von Magnetisierungs-messungen an  $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Sn}_3$  [7] bekannt war, daß diese Verbindung für alle Eu-Konzentrationen antiferromagnetisch ordnet, die Neeltemp.  $T_{\text{N}}$  und die paramagnetische Curie-Temperatur  $\theta_{\text{p}}$

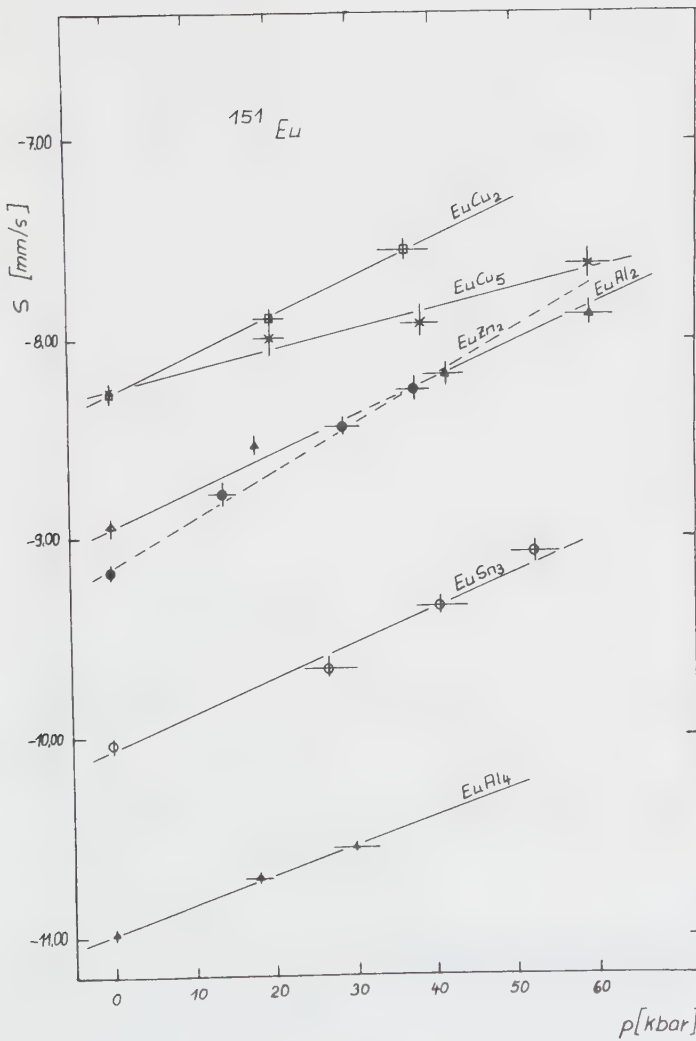


Abb. 27: Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung der  $21.6 \text{ keV}$   $\gamma$ -Resonanzlinie von  $^{151}\text{Eu}$  in den untersuchten Verbindungen bei  $4.2 \text{ K}$ . Die Werte für  $\text{EuZn}_2$  sind der Diplomarbeit von Röhler [2] entnommen.

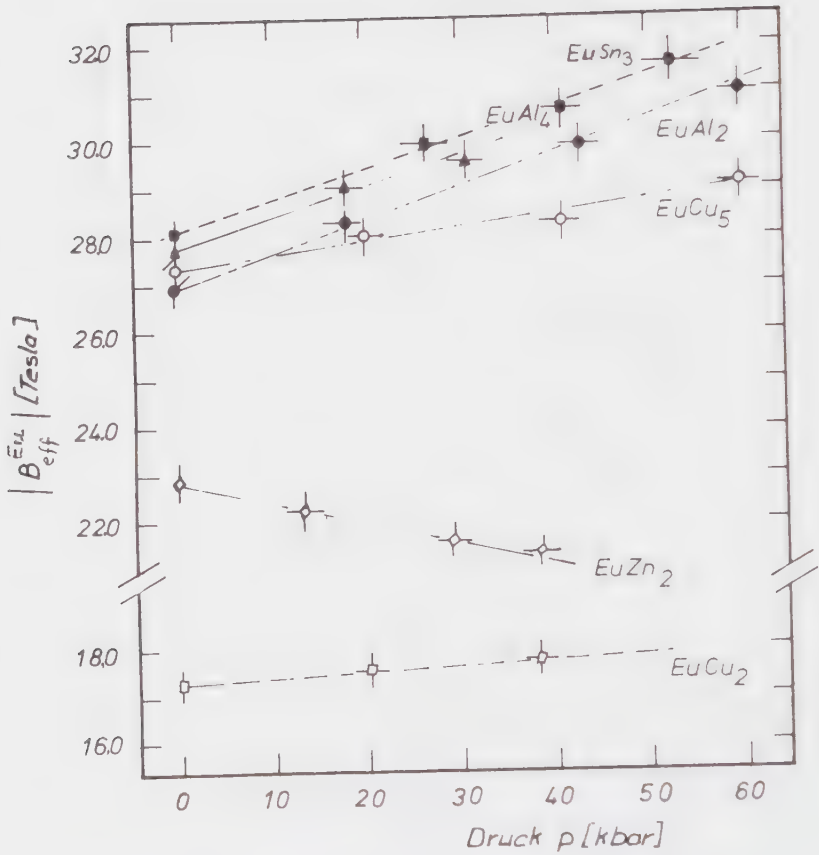


Abb. 28: Druckabhängigkeit des Betrages von  $B_{eff}^{Eu}$  am Kernort von  $^{151}\text{Eu}$  in den untersuchten Verbindungen bei 4,2 K.  
Die Werte für  $\text{EuZn}_2$  sind der Diplomarbeit von Röhler [2] entnommen.

sich linear mit  $x$  ändern und die Curiekonstante  $C$  unabhängig von  $x$  ist (die Größe von  $C$  entspricht dem  $^8S_{7/2}$  Grundzustand von  $\text{Eu}^{2+}$ ). Die Hochdruck-Mössbauerspektren sind in Abb. 29 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Computeranpassungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt und in Abb. 30 graphisch dargestellt. Auch hier zeigen  $S$  und  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  innerhalb der Meßgenauigkeiten eine lineare Abhängigkeit vom Druck. Besonders interessant ist die im Vergleich zu  $\text{EuSn}_3$  um etwa 50 % reduzierte Druckabhängigkeit von  $|B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}|$ , die einen eindeutigen Hinweis dazu liefert, daß die Druckabhängigkeit von  $|B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}|$  hauptsächlich durch diejenige von  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  zustandekommt (siehe Diskussion).

Schließlich wurde noch eine magnetisch verdünnte  $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zn}_2$  Verbindung bei Nulldruck untersucht, um die Größe und das Vorzeichen des Beitrags  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  zu erhalten. Das dazugehörige Mössbauerspektrum ist zusammen mit demjenigen von  $\text{EuZn}_2$  in Abb. 31 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Computeranpassungen dieser Verbindungen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Auswertungsergebnisse für die 4.2 K Spektren von  $\text{EuZn}_2$  und  $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zn}_2$ .

| Verbindung                                    | $S$ [mm/s] | $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$ [T] | $B_{\text{eff}}^{\text{o}}$ [T] |
|-----------------------------------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $\text{EuZn}_2$                               | -9.13(2)   | -23.3(3)                         | -23.8(3)                        |
| $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zn}_2$ | -9.29(3)   | -23.1(3)                         | -24.4(3)                        |

Die Isomerieverschiebung ist in der verdünnten Verbindung etwas kleiner als in der konzentrierten, was darauf hindeutet, daß die Verdünnung von  $\text{EuZn}_2$  mit  $\text{SrZn}_2$  nicht unproblematisch ist. Aus diesem Grunde wurde keine Verbindung mit höherer Verdünnung untersucht. In der letzten Spalte der Tabelle 11 sind die auf 0 K extrapolierten Werte von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  angegeben, wie man sie unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von  $T_{\text{N}}$  von der Sr-Konzentration erhält. Dem Betrage nach zeigt  $B_{\text{eff}}^{\text{o}}$  also eine schwache Zunahme bei Verdünnung, woraus wegen des negativen Vorzeichens von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  ein positives Vorzeichen für  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  in  $\text{EuZn}_2$  folgt:  $B_{\text{thf}}^{\text{n}} = +(2 \pm 2)T$ .

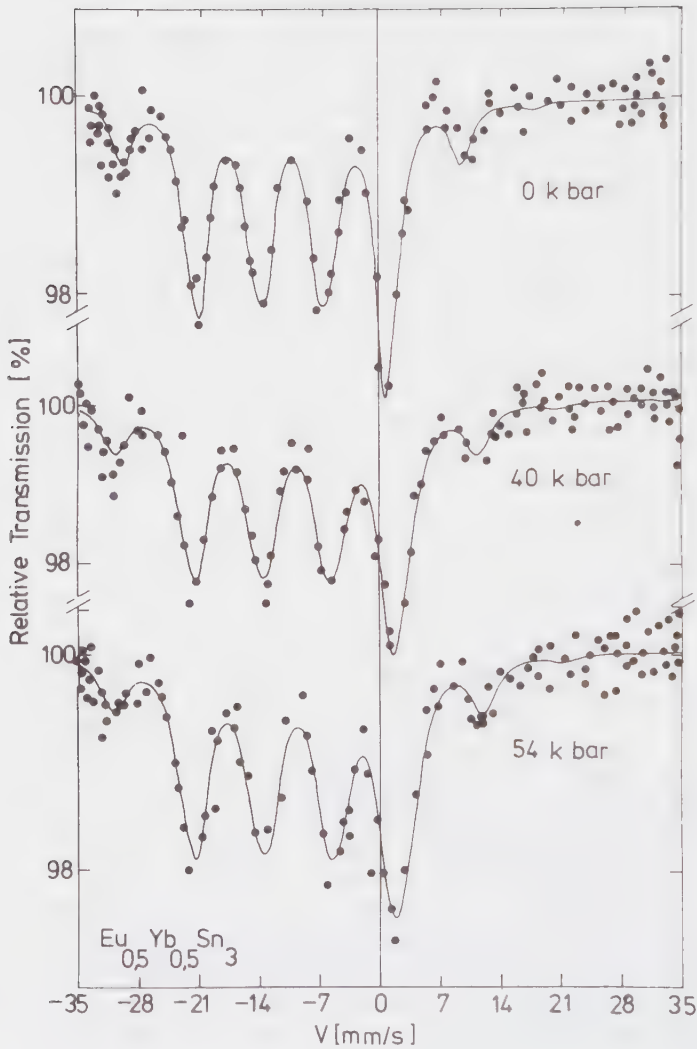


Abb. 29:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drücken.

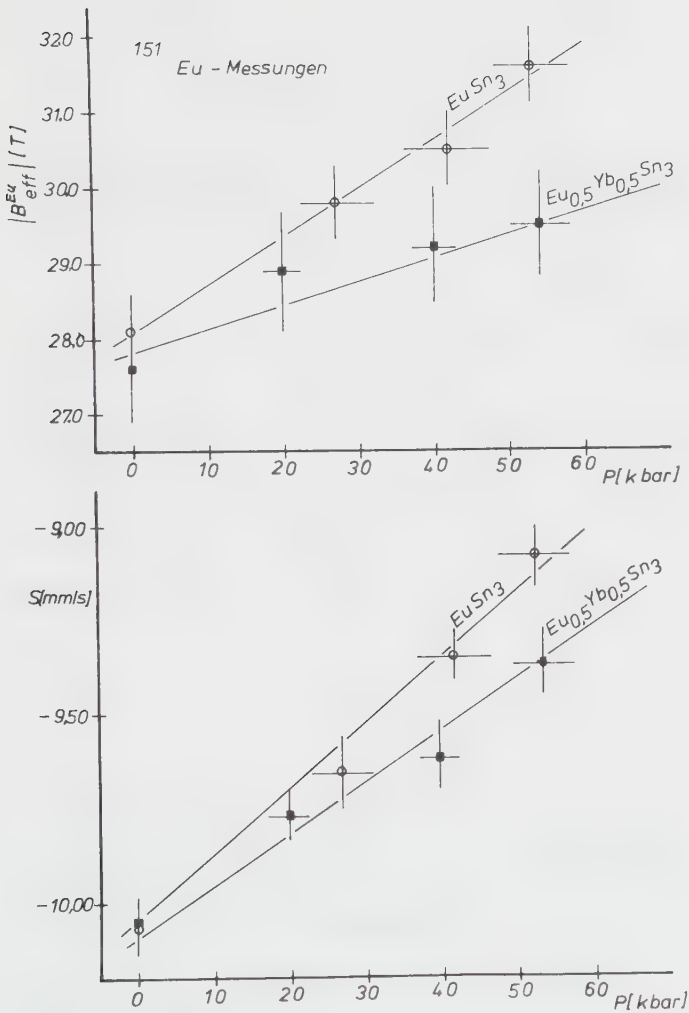


Abb. 30: Druckabhängigkeit von  $S$  und  $|B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}|$  für magnetisch verdünnte  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$  bei 4.2 K; gemessen mit der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanz von  $^{151}\text{Eu}$ , zum Vergl. sind die entspr. Werte für  $\text{EuSn}_3$  mit gezeichnet.

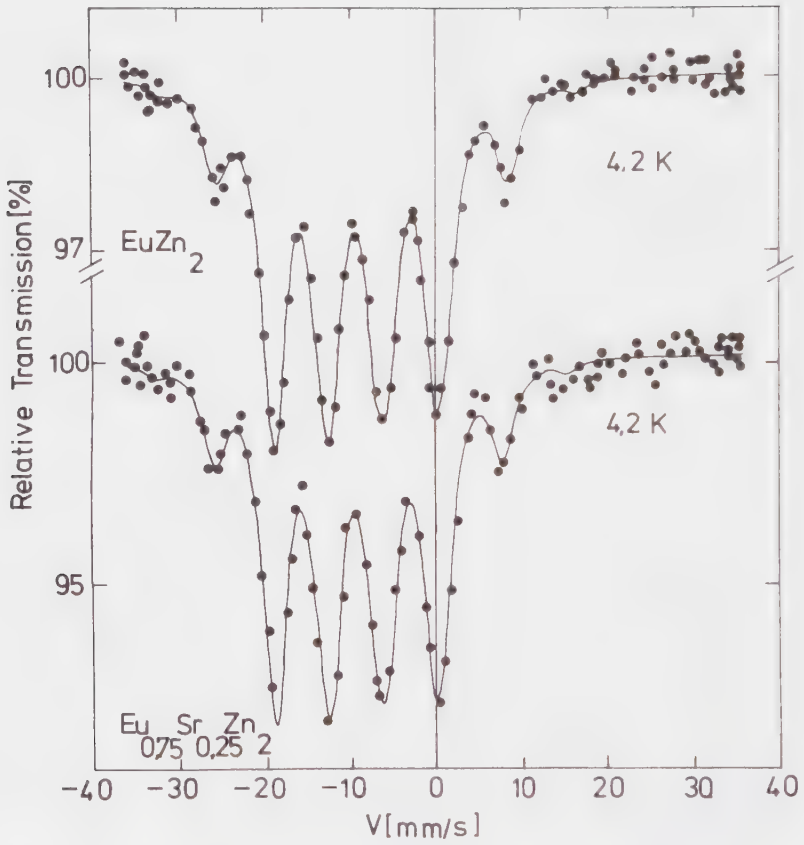
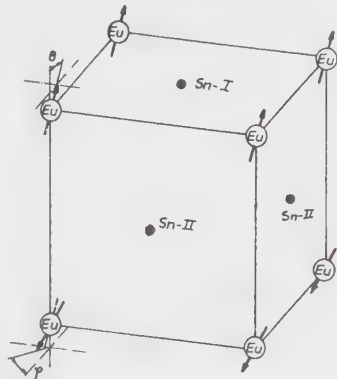


Abb. 31:  $^{151}\text{Eu}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuZn}_2$  und  $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zn}_2$  bei 4.2 K.

### Hochdruckmessungen mit Hilfe der $^{119}\text{Sn}$ $\gamma$ -Resonanz in $\text{EuSn}_3$

Im Falle von  $\text{EuSn}_3$  wurde zusätzlich die Druckabhängigkeit der 23.8 keV  $\gamma$ -Resonanz von  $^{119}\text{Sn}$  bei 4.2 K untersucht. Die an den diamagnetischen Sn-Atomen beobachteten Hyperfeinfelder kommen ausschließlich durch Austauschwechselwirkung mit den magnetischen Eu-Nachbarionen zustande und stellen somit reine transferierte Hyperfeinfelder dar:  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}} = B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} + B_{\text{dip}}^{\text{Sn}}$ . Die Größe von  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  ist sehr empfindlich auf die Spinstruktur der antiferromagnetisch geordneten Eu-Ionen. Wie von Löwenhaupt /7/ gezeigt wurde, gibt es in antiferromagnetisch geordneten  $\text{EuSn}_3$  zwei magnetisch inäquivalente Sn-Plätze, die mit Sn-I und Sn-II bezeichnet werden. In Abb. 32 ist die Spinstruktur

Abb. 32: Spinstruktur von antiferromagnetischem geordnetem  $\text{EuSn}_3$  (fcc,  $\text{AuCu}_3$  Typ) nach Ref. /7/. Der Winkel  $\theta$  stellt den Winkel zwischen den Eu-Spins und der z-Achse dar,  $\psi$  ist der Rotationswinkel zwischen Eu-Spins in benachbarten (001) Ebenen.



von kubischflächenn zentriertem  $\text{EuSn}_3$  ( $\text{AuCu}_3$  Typ), wie sie aus der Arbeit von Löwenhaupt /7/ folgt, dargestellt. Danach kommen die Sn-II Plätze doppelt so häufig vor, wie die Sn-I Plätze. Außerdem sollte am Sn-II Platz ein nahezu verschwindendes transferiertes Hyperfeinfeld, am Sn-I Platz hingegen ein beträchtliches transferiertes Hyperfeinfeld beobachtet werden.

Die bei 4.2 K und bei 3 verschiedenen Druckwerten mit Hilfe der 23.8 keV  $^{119}\text{Sn}$   $\gamma$ -Resonanz registrierten Mössbauer-Spektren sind in Abb. 33 wiedergegeben. Das Nulldruckspektrum besteht aus zwei Teilspektren, die entsprechend dem  $3/2 \rightarrow 1/2$   $\gamma$ -Übergang von  $^{119}\text{Sn}$  - aus je 6 Komponenten bestehen und sehr unterschiedliche Hyperfeinaufspaltungen aufweisen. Das

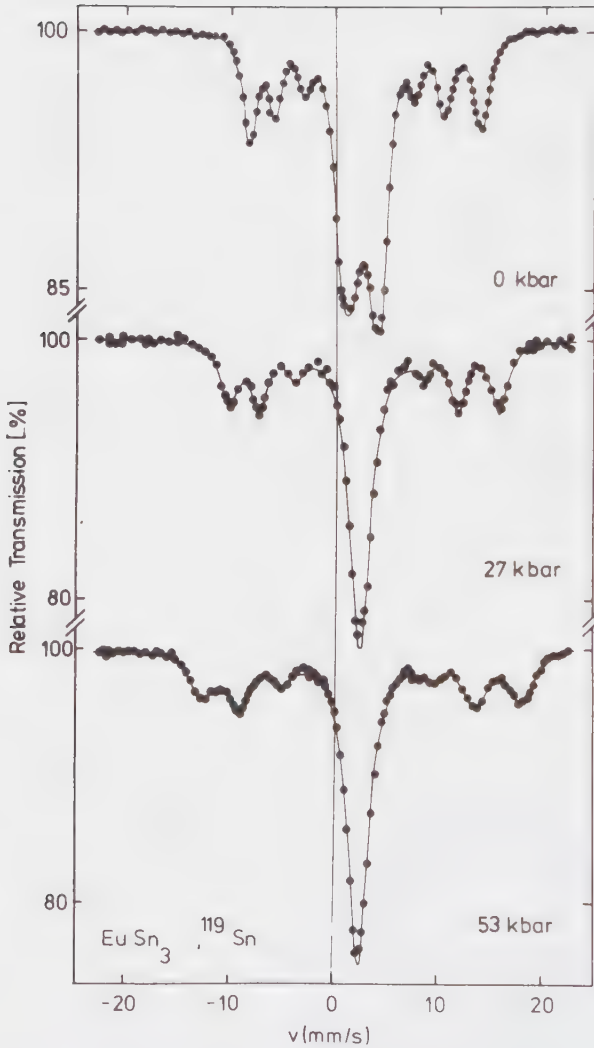


Abb. 34:  $^{119}\text{Sn}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuSn}_3$  bei 4.2 K und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogene Kurve stellt das Ergebnis der Computeranpassung dar.

weit aufgespaltene Teilspektrum mit der relativen Intensität 1 entspricht den Sn-I Atomen, während das geringfügig aufgespaltene Teilspektrum mit den relativen Intensitäten 2 von den Sn-II Atomen beobachtet wird. Mit zunehmendem Druck nimmt die Aufspaltung des Sn-I Spektrums stark zu, während die magnetische Aufspaltung des Sn-II Spektrums innerhalb der Auflösung verschwindet. In einer weiteren Messung wurde das Verschwinden des  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  am Sn-II Platz schon bei 6 kbar äußerem Druck beobachtet. Bei den Hochdruckspektren ist eine deutliche Abweichung der relativen Intensitäten vom Verhältnis 3:2:1 zu beobachten; dies deutet auf eine starke druckinduzierte Textur hin. Die Ergebnisse der Computerauswertung sind in Tabelle 12 zusammengestellt und in Abb. 35 graphisch dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist,

Tabelle 12: Auswertungsergebnisse der  $^{119}\text{Sn}$ -Hochdruckmessungen an  $\text{EuSn}_3$  bei 4.2 K

| p<br>[kbar] | W/2<br>[mm/s] | S<br>[mm/s] | $\Delta S/\Delta p$<br>[mm/s.kbar] | $ B_{\text{eff}}^{\text{Sn}} $<br>[T] | $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}/\partial p$<br>[T/kbar] |
|-------------|---------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0           | 0.80(6)       | 2.62(3)     | $1.9(5) \cdot 10^{-3}$             | 16.3(4)                               | $10.1(4) \cdot 10^{-2}$                                      |
| 27(3)       | 0.93(2)       | 2.59(2)     |                                    | 19.0(3)                               |                                                              |
| 41(3)       | 1.19(3)       | 2.54(2)     |                                    | 21.0(3)                               |                                                              |
| 54(3)       | 1.30(2)       | 2.52(2)     |                                    | 22.5(4)                               |                                                              |

zeigen  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  (Sn-I) und S innerhalb der Meßgenauigkeit wiederum eine lineare Abhängigkeit vom Druck. Die resultierenden Druckkoeffizienten von  $B_{\text{eff}}^{\text{Sn}}$  und S sind in den Spalten 4 und 6 der Tabelle 12 wiedergegeben.

#### Hochdruckmessung mit Hilfe der $^{197}\text{Au}$ $\gamma$ -Resonanz in $\text{EuAu}_5$

Hier wurde mit Hilfe der  $\gamma$ -Resonanz von  $^{197}\text{Au}$  bei 77.4keV das effektive Hyperfeinfeld und die Isomerieverschiebung in ferromagnetisch geordneten  $\text{EuAu}_5$  untersucht, da für diese Verbindung bisher keine solchen Untersuchungen am Kernort von  $^{197}\text{Au}$  vorliegen.  $\text{EuAu}_5$  besitzt die hexagonale  $\text{CaCu}_5$  Struktur ( $c/a=1.66$ ) und ordnet bei  $T_C=14.3$  K ferromagnetisch ( $\mu_{\text{eff}}=7.78\mu_B/\text{Eu Ion}$ )/33/. Aufgrund dieser magnetischen Eigenschaften erwartet man bei dieser Verbindung am Kernort der

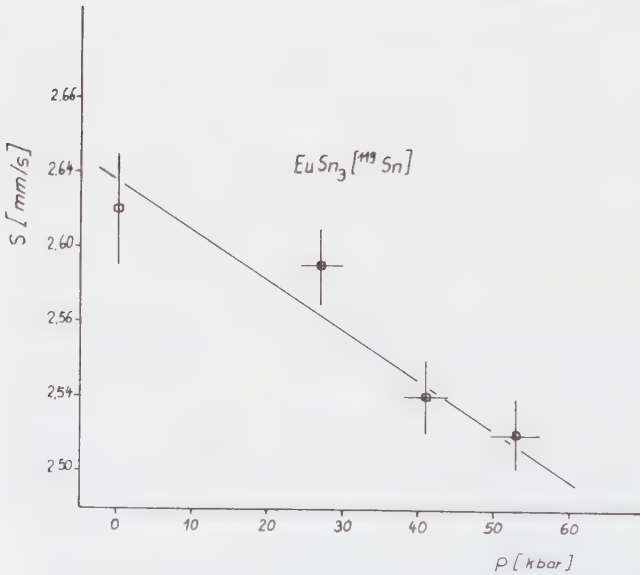
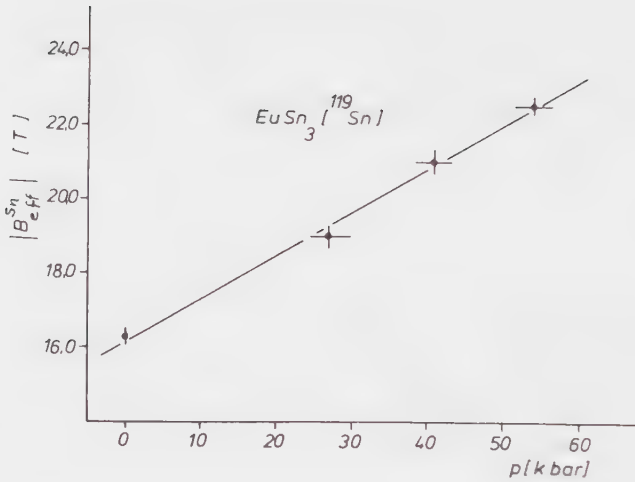


Abb. 35: Das Hyperfeinfeld am Kernort von  $^{119}\text{Sn}$  und die Isomeriever-schiebung der 23.8 keV  $\gamma$ -Resonanz gemessen an  $\text{EuSn}_3$  bei 4.2 K als Funktion des Druckes dargestellt.

diamagnetischen Au-Atome beträchtliche transferierte Hyperfeinfelder. Diese werden wie vorher ( $\text{EuSn}_3$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) durch die Austausch-Wechselwirkung der Au-Atome mit den magnetischen Eu-Nachbarn verursacht und stellen damit reine transferierte Hyperfeinfelder dar:  $B_{\text{eff}}^{\text{Au}} = B_{\text{thf}}^n + B_{\text{dip}}$ . Die bei 4.2 K mit Hilfe einer  $^{197}\text{Pt}$ -Quelle beobachteten  $^{197}\text{Au}$  Mössbauerspektren sind für 3 verschiedene äußere Drücke in Abb. 36 wiedergegeben. Das Nulldruckspektrum besteht aus 8 Linien, deren Intensitäten sich aus deren  $E_2/M_1$ -Mischungsverhältnis  $\zeta^2 = 0.125(4) / 53/$  für den  $1/2 \rightarrow 3/2$   $\gamma$ -Übergänge von  $^{197}\text{Au}$  ergeben. Das in Abb. 36 gezeichnete Nulldruckspektrum zeigt eine magnetische Hyperfeinaufspaltung, die nicht vollständig aufgelöst werden kann. Die Ergebnisse der Computeranpassungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. In Spalte 4 sind die Werte der Isomerieverschiebung relativ zu der Pt-Tabelle 13: Auswertungsergebnisse der Computeranpassungen von  $^{197}\text{Au}$   $\gamma$ -Resonanz in  $\text{EuAu}_5$ , gemessen bei 4.2 K.

| p<br>[kbar] | W/2<br>[mm/s] | $e \cdot Q \cdot V_{zz}/4$<br>[mm/s] | S<br>[mm/s] | $\partial S / \partial p$<br>[mm/s.kbar] | $ B_{\text{eff}}^{\text{Au}} $<br>[T] |
|-------------|---------------|--------------------------------------|-------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0           | 1.18(2)       | +0.11(2)                             | 0.96(2)     | $8.6(6) \cdot 10^{-3}$                   | 35.1(3)                               |
| 22(2)       | 1.10(3)       | +0.25(5)                             | 1.14(3)     |                                          | 36.2(5)                               |
| 37(3)       | 1.24(4)       | +0.11(6)                             | 1.30(3)     |                                          | 39.2(6)                               |
| 49(3)       | 1.24(3)       | -0.01(2)                             | 1.38(2)     |                                          | 36.3(4)                               |

Quelle angegeben. Bei Nulldruck ergibt sich ein Wert von:  $S = +0.96(2)$  mm/s; im Vergleich zu dem Wert für Au-Metall,  $S = -1.22(1)$  mm/s /60/, sieht man, daß die Ladungsdichte  $\rho(0)$  am Kernort von Au in  $\text{EuAu}_5$  größer ist als die für Au-Metall. Der in Spalte 3 der Tabelle 13 angegebene Wert bei Nulldruck für die Quadrupolaufspaltung  $e \cdot Q \cdot V_{zz}/4$  ist sehr klein ( $+0.11(2)$  mm/s) und zeigt, daß das Gitter nur geringfügig von der idealen hexagonalen Struktur ( $c/a \approx 1.63$ ) abweicht. In der letzten Spalte sind die effektiven Hyperfeinfelder angegeben.

Die Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung, der Quadrupolaufspaltung und des effektiven Hyperfeinfelds sind in Abb. 37 und Abb. 38 als Funktion des Drucks graphisch

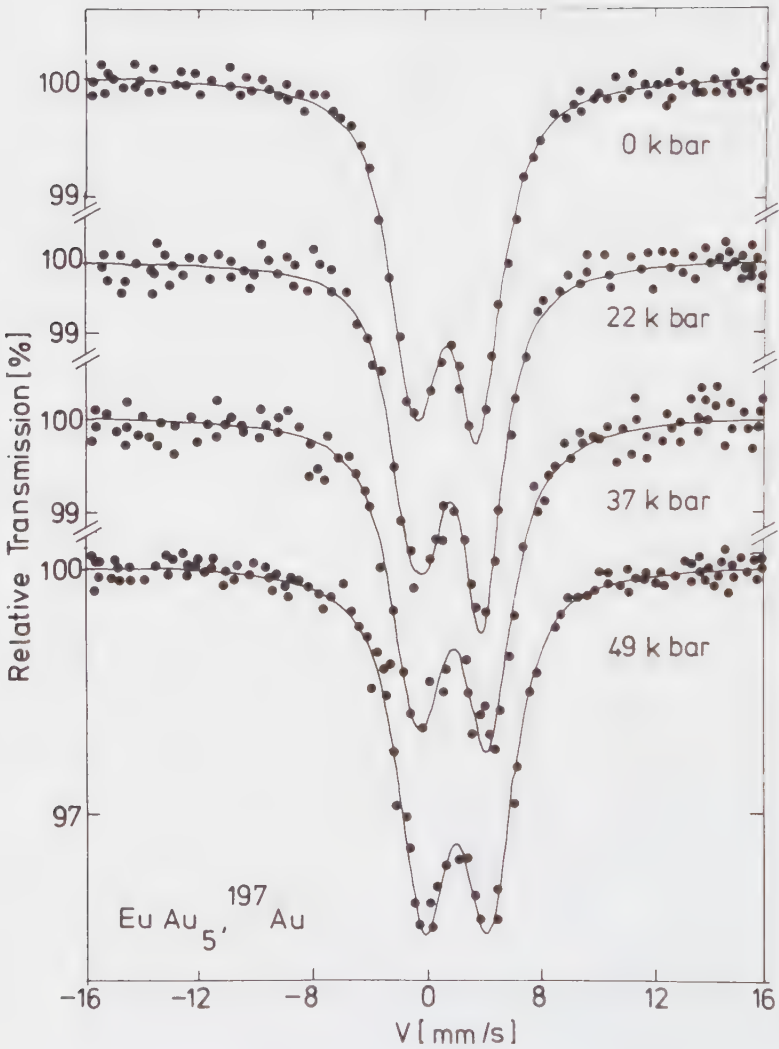


Abb. 36:  $^{197}\text{Au}$  Absorptionsspektren von  $\text{EuAu}_5$  bei 4,2 K und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogene Kurve stellt das Ergebnis der Computeranpassung dar.

dargestellt. Wie es sich zeigt, ändert sich die Isomerieverschiebung innerhalb der Meßgenauigkeit linear mit zunehmendem Druck ( $\partial S/\partial p = 8.6(6) \cdot 10^{-3}$  mm/s.kbar), während sowohl das Hyperfeinfeld als auch die Quadrupolaufspaltung mit zunehmendem Druck nicht-monotonen Verhalten zeigen.

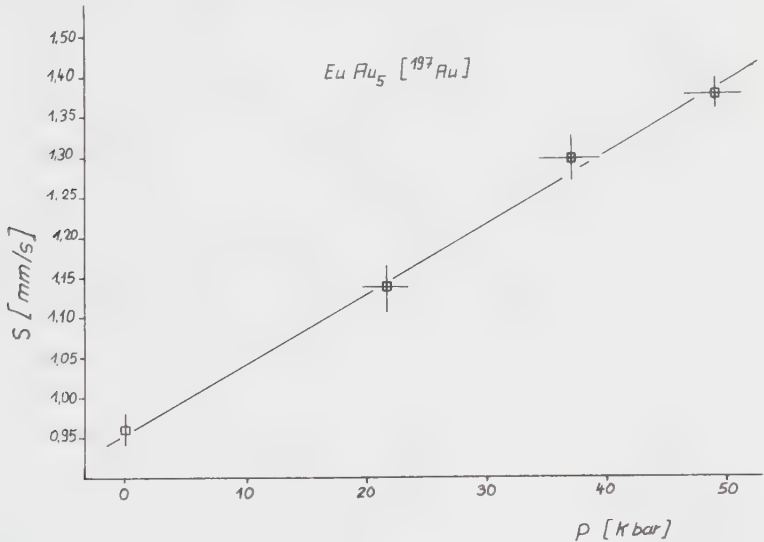


Abb. 37: Die mit Hilfe der  $^{197}\text{Au}$   $\gamma$ -Resonanzlinie gemessene Isomerieverschiebung in  $\text{EuAu}_5$  bei 4.2 als Funktion des Drucks graphisch dargestellt.

#### Messung der Kompressibilitäten von $\text{EuSn}_3$ und $\text{EuAl}_2$

Um Aussagen über die Volumenabhängigkeiten der Meßgrößen machen zu können, wurden die isothermen Kompressibilitäten von  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  röntgengraphisch gemessen ( $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  wurden wegen ihrer einfachen Kristallstrukturen gewählt). Die Methode wurde bereits in Abschnitt 3.5 beschrieben. Die relativen Volumenänderungen sind in Abb. 39 als Funktion des Drucks aufgetragen. Es ergaben sich dabei für die Kompressibilitäten folgende Werte:  $\kappa = 1.11(6) \cdot 10^{-3}$  kbar $^{-1}$  für  $\text{EuSn}_3$  und  $\kappa = 1.01(7) \cdot 10^{-3}$  kbar $^{-1}$  für  $\text{EuAl}_2$ .

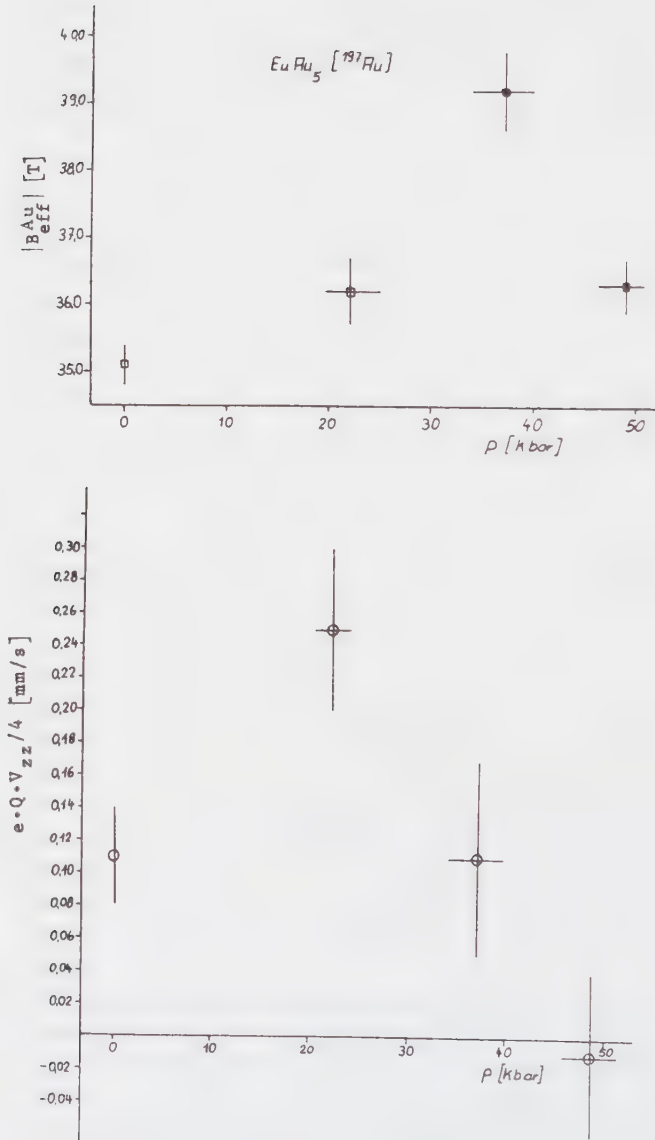


Abb. 38: Das Hyperfeinfeld am Kernort von  $^{197}\text{Au}$  und die Quadrupolaufspaltung in  $\text{EuAu}_5$  bei 4.2 K als Funktion des Druckes dargestellt.

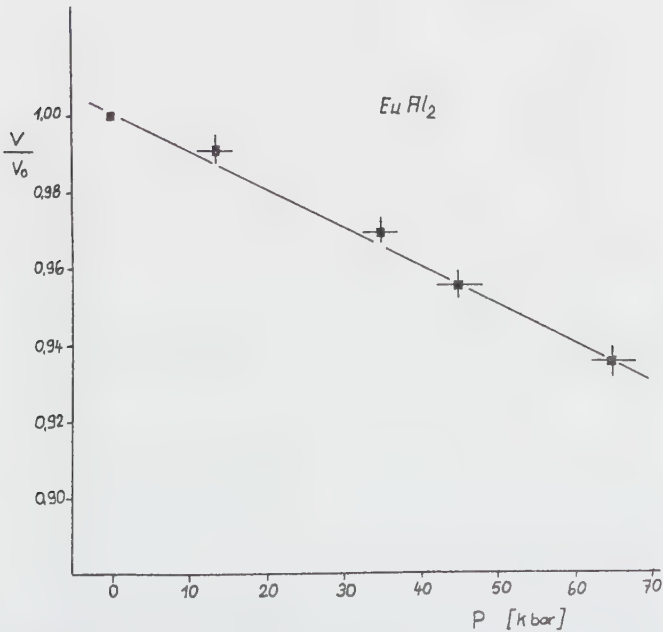
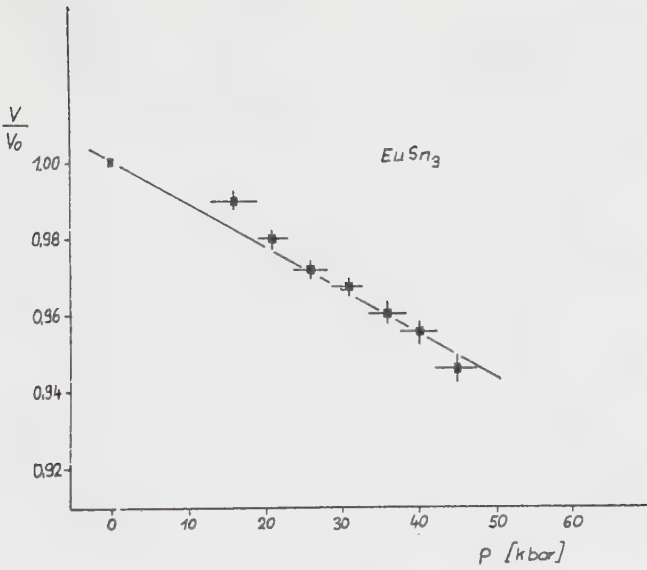


Abb. 39: Die relativen Volumenänderungen für  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  als Funktion des Druckes dargestellt.

## 5.2 Diskussion der Meßergebnisse

### 5.2.1 Magnetische Hyperfeinfelder

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, setzt sich das effektive Hyperfeinfeld von  $\text{Eu}^{2+}$  in intermetallischen Verbindungen aus 4 Beiträgen zusammen:

$$B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} = B_c + B_{\text{le}}^s + B_{\text{thf}}^n + B_{\text{dip}}$$

Bei Behandlung der Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  kann  $B_c$  näherungsweise als konstant angesehen werden, da dieser Beitrag durch Polarisierung abgeschlossener s-Schalen durch die 4f-Schale zustande kommt.  $B_{\text{dip}}$  ist von der Größenordnung 0.4 T, und nur im Falle des ferromagnetischen  $\text{EuCu}_5$  bekannt /33/. Die Druckabhängigkeit von  $B_{\text{dip}}$  ist im Rahmen der vorliegenden Genauigkeit vernachlässigbar klein. Damit reduziert sich die Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  am Kernort von  $\text{Eu}^{2+}$  auf die folgenden zwei Beiträge:

$$\frac{\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}}{\partial p} = \frac{\partial B_{\text{le}}^s}{\partial p} + \frac{\partial B_{\text{thf}}^n}{\partial p} \quad (5.1)$$

Da  $B_{\text{le}}^e$  in allen untersuchten Verbindungen positive Vorzeichen besitzt (s.Tab. 9), sollte unter der Annahme, daß die Spindichte der LE mit abnehmendem Volumen zunimmt, der erste Beitrag  $\partial B_{\text{le}}^s / \partial p > 0$  sein. Das würde zu einer Abnahme des Betrages des in allen Fällen negativen  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  unter Druck führen, was tatsächlich aber nur bei  $\text{EuZn}_2$  beobachtet wird. Andererseits sollte auch  $B_{\text{thf}}^n$  unter Druck mit abnehmendem Volumen anwachsen, so daß  $\partial B_{\text{thf}}^n / \partial p$  größer oder kleiner Null anzusetzen ist, je nachdem, ob  $B_{\text{thf}}^n$  größer oder kleiner als Null ist. Im  $\text{EuZn}_2$  liefert also auch  $\partial B_{\text{thf}}^n / \partial p$  wegen des positiven Vorzeichens von  $B_{\text{thf}}^n$  einen positiven Beitrag zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$ . Damit läßt sich der für  $\text{EuZn}_2$  beobachtete positive  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$ -Wert (also die Abnahme des Betrages von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$ ) zwanglos qualitativ erklären. In allen anderen Fällen ist  $B_{\text{thf}}^n$  negativ, woraus negative Werte für  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  resultieren. Da in allen anderen Fällen auch negative Werte für  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  (also eine Zunahme des Betrages von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$ ) beobachtet worden ist, muß daraus geschlossen werden, daß in diesen Fällen der zweite Term ( $\partial B_{\text{thf}}^n / \partial p$ ) den Hauptbeitrag zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  liefert.

Diese Vorstellung wird unterstützt durch die Ergebnisse der Hochdruckexperimente an der magnetisch verdünnten  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Sn}_3$ -Verbindung. Die Druckabhängigkeit von  $B_{\text{eff}}^{\text{Eu}}$  ergab sich für diese

Verbindung zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p = -(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-2} \text{ T/kbar}$  und war nur etwa halb so groß wie im Falle von  $\text{EuSn}_3$  ( $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p = -(6.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ T/kbar}$ ). Dies läßt sich zwanglos erklären, wenn wieder angenommen wird, daß  $\partial B_{\text{thf}}^{\text{n}} / \partial p$  den Hauptbeitrag zu  $\partial B_{\text{eff}}^{\text{Eu}} / \partial p$  liefert.

Im folgenden sollen die transferierten Hyperfeinfelder an  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{EuSn}_3$  und deren Druckabhängigkeiten diskutiert werden. Transferierte Hyperfeinfelder an diamagnetischen Sondenatomen spiegeln detailliert die Spinstruktur der magnetisch geordneten Matrix wieder / 8/. Insbesondere lassen sich dadurch druckinduzierte Änderungen der Spinstruktur leicht untersuchen.

Auf eine solche Änderung der Spinstruktur von  $\text{EuSn}_3$  unter Druck, deutet das Verschwinden der magnetischen Hyperfeinaufspaltung an den Sn-II-Atomen bei Drucken größer als 6 kbar hin. Wir vermuten, daß sich diese Beobachtung dadurch erklären läßt, daß sich der Verdrehwinkel  $\psi$  (s. Abb. 32), der bei Nulldruck etwa  $22^\circ$  beträgt, unter Druck gegen Null geht, so daß sich die Beiträge der Eu-Momente benachbarter (001)-Ebenen aufheben.

Für das transferierte Hyperfeinfeld an Sn-I-Atomen wurde eine starke Druckabhängigkeit beobachtet  $\partial B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} / \partial p = 10.1(4) \cdot 10^{-2} \text{ T/kbar}$ . Dieses Hyperfeinfeld wird in erster Linie durch die Leitungselektronenpolarisation der 5p-Schale durch die 4f-Momente des Eu (RKKY-Austauschwechselwirkung) verursacht. In  $\text{EuSn}_3$  kann man die Druckänderungen von  $B_{\text{thf}}^{\text{Sn}}$  und diejenige von  $B_{\text{thf}}^{\text{Eu}}$  vergleichen. Dazu sind in Abb. 40 die relativen Änderungen der transferierten Hyperfeinfelder an den Sn bzw. Eu-Kernorten als Funktion des Druckes aufgetragen. Durch Anpassung von Geraden an den beobachteten Druckabhängigkeiten ergaben sich die folgenden relativen Änderungen der transferierten Hyperfeinfelder:  $\partial \ln B_{\text{thf}}^{\text{Eu}} / \partial p = +0.10(2) / \text{kbar}$  im Falle von Eu und  $\partial \ln B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} / \partial p = 0.007(6) / \text{kbar}$  im Falle von Sn. Mit den in dieser Arbeit gemessenen Kompressibilitäten  $K$ , für  $\text{EuSn}_3$ , ergeben sich die folgenden Volumenkoeffizienten:  $\partial \ln B_{\text{thf}}^{\text{Sn}} / \partial \ln V = -6.4(6)$  im Fall von Sn und  $\partial \ln B_{\text{thf}}^{\text{Eu}} / \partial \ln V = -21(1)$  im Fall von Eu. Daraus wird gefolgert, daß offensichtlich die relative Änderung von  $B_{\text{thf}}^{\text{n}}$  mit dem Volumen am Kernort des Eu-Platzes 14 mal größer ist als am Sn-Platz. Diese Ergebnisse sollen nun im Rahmen der RKKY-Theorie interpretiert werden, da die magnetische Austauschwechselwirkung in den intermetallischen Eu-Verbindungen langreichweitigen RKKY-Charakter hat.

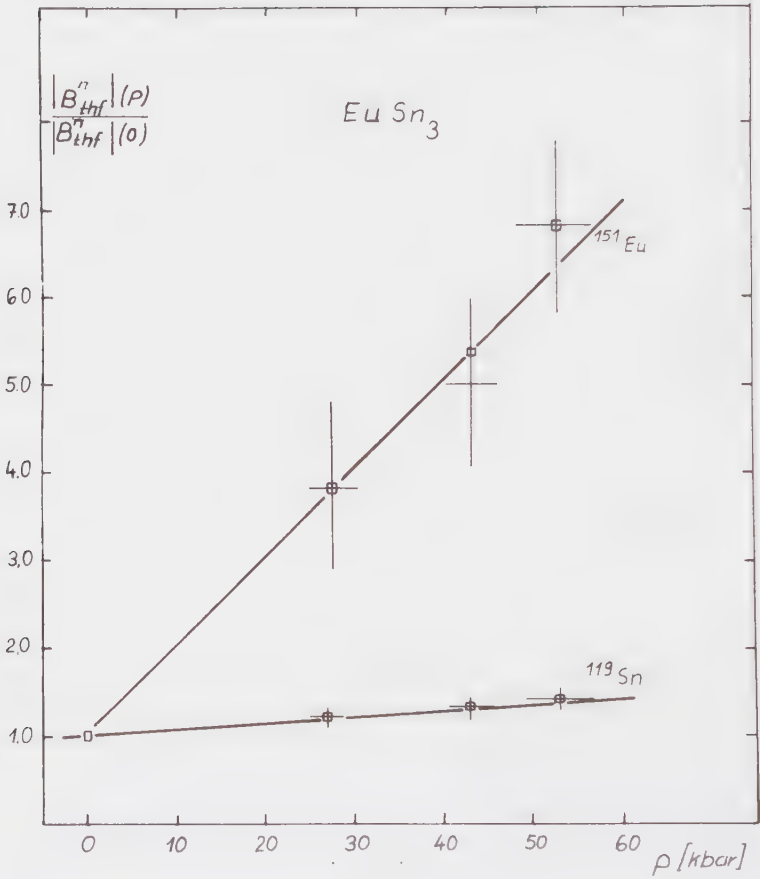


Abb. 40: Relative Änderungen der transferierten Hyperfeinfelder  $B_{\text{thf}}^n$  am Eu-Platz und am Sn-Platz in  $\text{EuSn}_3$  als Funktion des Druckes.

Dazu benötigt man Informationen über die Beiträge der einzelnen Elektronen, insbesondere der Sn-Elektronen zur Zustandsdichte an der Fermikante. Hierzu wurde eine Zustandsdichterechnung mit Hilfe der "Augmented-Spherical-Wave"-Methode für  $\text{LaSn}_3$  (analog zu  $\text{EuSn}_3$ ) durchgeführt<sup>†</sup>. Die mit Hilfe dieser Methode berechnete Zustandsdichte ist in Abb. 41 dargestellt. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

Die gesamte Zustandsdichte an der Fermikante beträgt  $28.6 \text{ Ryd}^{-1}$  Einheitszelle. Die Zustandsdichte der 5p-Sn-Elektronen beträgt  $17.82 \text{ Ryd}^{-1}$ , also etwa 62% der gesamten Zustandsdichte von  $\text{LaSn}_3$ . Die 5d-La-Elektronen besitzen an der Fermikante eine Zustandsdichte von  $5.71 \text{ Ryd}^{-1}$ , was etwa 20% der gesamten Zustandsdichte entspricht. Wie diese Rechnungen zeigen (s. auch Abb. 41), liefern die 5p-Elektronen von Sn (62%) und die 5d-Elektronen von La (20%) die Hauptbeiträge zur Zustandsdichte an der Fermikante. Aufgrund dieser Tatsache können die Ergebnisse nicht im Rahmen der traditionellen RKKY-Theorie (s. Abschn. 2.5) interpretiert werden. Im Rahmen dieser RKKY-Theorie sollte die relative Änderung der transferierten Hyperfeinfelder der Änderung von  $\frac{\partial \ln J}{\partial \ln V}$  proportional sein. Für die Messungen an  $^{151}\text{Eu}$  in  $\text{EuSn}_3$  würde sich damit ein physikalisch unsinnig hoher Wert von  $\partial \ln J / \partial \ln V = 91$  ergeben /72/.

Um die RKKY-Austauschwechselwirkungen in dieser Verbindung qualitativ zu verstehen, werden sie in einem "lokalen" Bild, wie in Abb. 42 gezeigt, dargestellt.

Dieses "lokale" Bild führt zu einer modifizierten RKKY-Austauschwechselwirkung. Während am Sn-Platz nur ein direkter RKKY-Austausch möglich ist (in Diagonalrichtung  $[110]$  und  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ), muß am Eu-Platz der RKKY-Austausch in zwei Richtungen (direkter Austausch in  $[100]$  Richtung und indirekter Austausch in  $[110]$  Richtung) berücksichtigt werden. Als Folge davon verläuft die RKKY-AustauschWW über p und d-Leitungselektronen, was wie folgt beschrieben werden kann:

$$B_{\text{thf}}^n = \frac{A(s) J_{\text{sf}}}{g_n \beta_n} \langle \vec{s} \rangle_s + \frac{A(p) J_{\text{pf}}}{g_n \beta_n} \langle \vec{s} \rangle_p + \frac{A(d) J_{\text{df}}}{g_n \beta_n} \langle \vec{s} \rangle_d \dots (5.2)$$

(RKKY-Modifiziert) - Wobei  $\langle \vec{s} \rangle_p$  die Summe der P-LE und  $\langle \vec{s} \rangle_d$  die Summe der d-LE ist.  $A(p)$  und  $A(d)$  sind die Hyperfein-Kopplungs-

<sup>†</sup>Diese Rechnung wurde von Herrn Prof. Dr. J. Kübler und seinem Mitarbeiter Herrn Hackenbracht im Inst.f.Theor.Phys., Ruhr-Univ.Bochum, durchgeführt. Die Methode ist in Ref. 71 beschrieben.

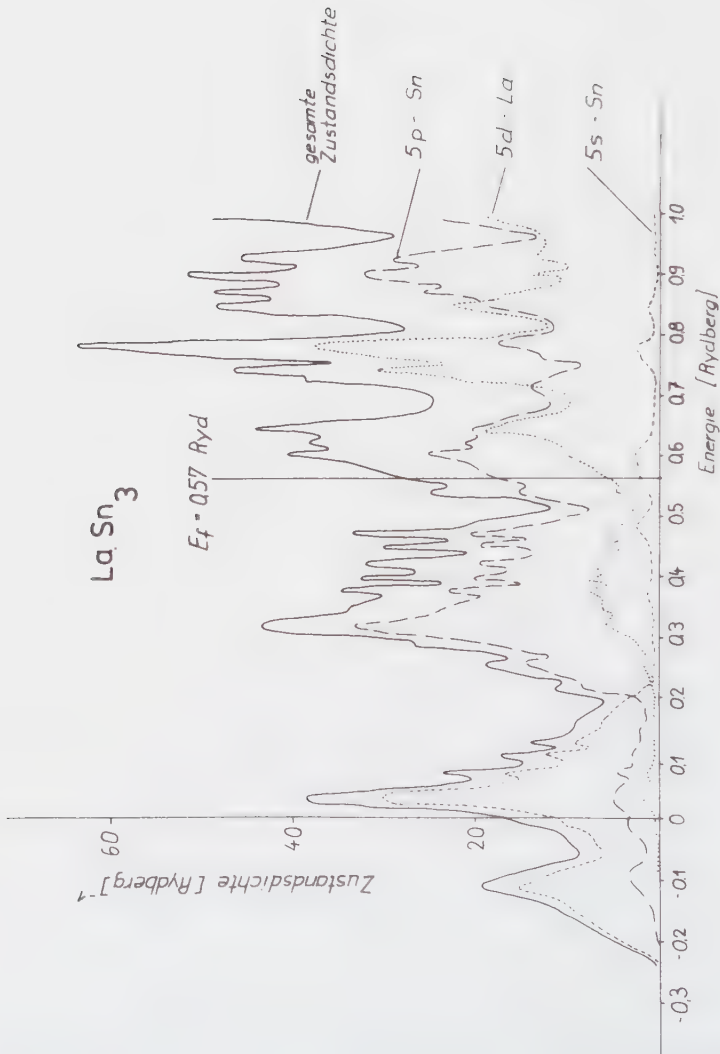


Abb. 41: Zustandsdichten von  $\text{LaSn}_3$  berechnet nach der "ASM"-Methode [71]. Dargestellt sind die partiellen Zustandsdichten (5s-Sn, 5p-Sn und 5d-La) und die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle.

konstanten der p bzw. d-LE ( $A(p) \approx A(d) \approx -0.1A(s)/73,74$ ).  $J_{pf}$  und  $J_{df}$  repräsentieren die Austauschintegrale zwischen 4f-Momenten und den p-LE bzw. d-LE. Wie Gleichung 5.2 zeigt, können die verschiedenen Beiträge zum  $B_{thf}^n$  (mit verschiedenen Vorzeichen) unterschiedliche Druckabhängigkeiten haben. Die effektive Summe dieser Änderungen verursacht dann die Druckabhängigkeit von  $B_{thf}^n$ . Eine quantitative Interpretation der transferierten Hyperfeinfelder ist wegen der unbekannten Druckabhängigkeit der RKKY-AustauschWW nicht möglich.

Das beobachtete transferierte Hyperfeinfeld an  $^{197}\text{Au}$  in  $\text{EuAu}_5$  kann analog zum transferierten Hyperfeinfeld von  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{EuSn}_3$  diskutiert werden: Dies wird verursacht durch die Polarisation der 6s-LE von Au durch die 4f-Spins des Eu. Die beobachtete nichtmonotone Zunahme von  $|B_{eff}^{Au}|$  mit zunehmendem Druck ist wahrscheinlich auf eine Änderung der Kristallstruktur unter Druck zurückzuführen. Einen Hinweis dafür bildet der Vorzeichenwechsel der Quadrupolaufspaltung mit zunehmendem Druck (s. Abb. 38). Eine Messung des Verhältnisses  $c/a$  als Funktion des Druckes wäre für eine quantitative Aussage erforderlich.

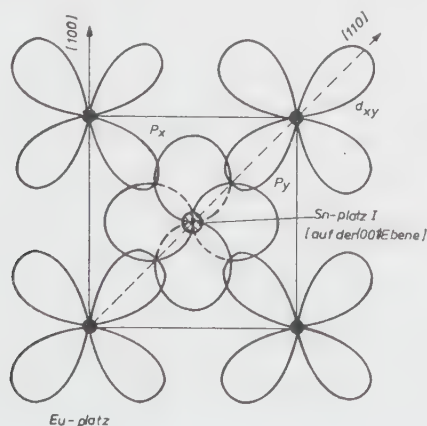


Abb. 42: Schematische Darstellung der möglichen RKKY-Austauschwechselwirkungen an Eu und Sn-Plätzen in  $\text{EuSn}_3$ .

### 5.2.2 Isomerieverschiebungen

Die Isomerieverschiebung der 21.6 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie von  $^{151}\text{Eu}$  zeigt bei allen untersuchten intermetallischen Eu-Verbindungen eine lineare Zunahme mit dem Druck; dies entspricht wegen des positiven Vorzeichens von  $\Delta\langle r^2 \rangle$  eine Zunahme der Elektronendichte  $\rho(o)$  am Kernort von Eu. Mit Hilfe der gemessenen Kompressibilitäten von  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  können die Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung für diese Verbindungen berechnet werden. Dabei ergaben sich folgende Werte:  $\frac{\partial S}{\partial \ln V} = -16.4(6)$  mm/s für  $\text{EuSn}_3$  und  $\frac{\partial S}{\partial \ln V} = -18.4(6)$  mm/s für  $\text{EuAl}_2$ . Diese Werte sind viel größer als die von Eu-Metall ( $\frac{\partial S}{\partial \ln V} = -7.4(2)$  mm/s) und von EuS bis EuTe ( $\frac{\partial S}{\partial \ln V} = -7.6(1)$  mm/s) [5].

Im Falle von Eu-Metall [75] wurde die Volumenabhängigkeit der Isomerieverschiebung durch die Kompression des s-LE interpretiert. Dabei wurde angenommen, daß die Volumenänderung der Ladungsdichte am Kernort von Eu bei Nulldruck  $\partial \rho(o) / \partial \ln V$ , der Ladungsdichte der Leitungselektronen  $\rho_{1e}(o)$  proportioniert:  $\partial \rho(o) / \partial \ln V = -\gamma \cdot \rho_{1e}(o)$ , für Eu-Metall ergab sich ein Wert von  $\gamma \approx 1.2$ , was diese Annahme bestätigt. Bei den untersuchten Verbindungen  $\text{EuSn}_3$  und  $\text{EuAl}_2$  lassen sich die Volumenabhängigkeiten auf diese Weise nicht erklären, da sich damit Werte von  $\gamma$  für  $\text{EuSn}_3$  zu 4.4 und für  $\text{EuAl}_2$  zu 4.2 ergeben. Das deutet darauf hin, daß die Volumenabhängigkeiten in diesen Verbindungen nicht nur durch die Kompression der s-artigen LE verursacht wird, sondern auch durch die Kompression abgeschlossener 5s-Schalen.

Bei den  $^{119}\text{Sn}$ -Druckmessungen in  $\text{EuSn}_3$  zeigt die Volumenabhängigkeit der Isomerieverschiebung eine schwache Abnahme von  $\frac{\partial S}{\partial \ln V} = +1.7(5)$  mm/s. Diese Abnahme ist auf die Kompression des großen 5p-Anteils der LE an der Fermikante (s. Zustandsdichterechnung) zurückzuführen. Hierbei wird die Zunahme des 5p-Anteils mit zunehmendem Druck den 5s-Anteil mehr abschirmen und damit wird die gesamte Elektronendichte am Kernort von  $^{119}\text{Sn}$  abnehmen. Andere Effekte, wie im Fall von  $^{151}\text{Eu}$  können nicht ausgeschlossen werden. Die Zunahme der Isomerieverschiebung der 77.4 keV  $\gamma$ -Resonanzlinie von  $^{197}\text{Au}$  in  $\text{EuAu}_5$  mit zunehmendem Druck  $\frac{\partial S}{\partial p} = +8.6(6) \cdot 10^{-3}$  (mm/s  $\cdot$  kbar) wird durch die Kompression der 6s-LE von Au verursacht [60]. Eine quantitative Aussage ist jedoch wegen der unbekannten Kompressibilität von  $\text{EuAu}_5$  nicht möglich.

# LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ N. Bykovetz, Solid State Comm. 18, 143 (1976)
- /2/ J. Röhlér, Diplomarbeit, Ruhr-Univ. Bochum (erscheint demnächst)
- /3/ T.R. McCuire and M.W. Shafer, J.Appl.Phys. 35, 984 (1964)
- /4/ W. Zinn, J.Magn.Magn.Mat. 3, 23 (1976)
- /5/ U.F. Klein, G. Wortmann, G.M. Kalvius, J.Magn.Magn.Mat. 3, 50 (1976)
- /6/ S. Hüfner, Phys.Rev.Lett. 19, 1034 (1967)
- /7/ M. Löwenhaupt, Z.Physik 258, 209 (1973)
- /8/ J. Sanchez, J.M. Friedt, G.M. Shenoy, A. Percheron und J.K. Ahrhard, J.Phys.C: Solid State Phys. 9, 2207 (1976)
- /9/ D.A. Shirley, Rev.Mod.Phys. 36, (1964)
- /10/ G.M. Kalvius, "Hyperfeine Interactions in Excited Nuclei", 2, 523 (1971), eds. G. Goldring and R. Kalish
- /11/ G.M. Kalvius und G.K. Shenoy, Atomic Data and Nuclear Data, 14, 639 (1974)
- /12/ R.E. Bauminger, I. Nowik und G.M. Kalvius, "Mössbauer Isomer Shifts", 274 (1978) eds. G.K. Shenoy und F.E. Wagner
- /13/ H.S. Möller, Z.Phys. 212, 107 (1938)
- /14/ H.S. Möller, Solid State Comm. 8, 527 (1970)
- /15/ A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961)
- /16/ J. Pelzl, Z.Phys., 251, 13 (1972)
- /17/ F. de Wette, Phys.Rev. 123, 103 (1961) und F. de Wette und G.E. Schacher, Phys.Rev. 137, A92 (1965)
- /18/ J.P. Das und M. Pomerantz, Phys.Rev. 123, 2070 (1965)
- /19/ P. Raghavan, E.N. Kaufmann, Phys.Rev. B13, 2835 (1976)
- /20/ R.E. Waston, A.C. Gossard und Y. Yafet, Phys.Rev. 140, A375 (1965)
- /21/ R.M. Sternheimer, Phys.Rev. 84, 144 (1951)
- /22/ H.M. Foley, R.M. Sternheimer, D. Tycka, Phys.Rev. 53, 734 (1954)
- /23/ E. Fermi, Z.Phys. 60, 320 (1930)
- /24/ H. Kopfermann, "Nuclear Moments", Academic Press, Inc. New York (1958)
- /25/ I. Nowik, B.D. Dunlap und J.H. Wernik, Phys.Rev. B8, 238 (1973)
- /26/ A.J. Freeman and R.E. Waston, Phys.Rev. 127, 2058 (1962)
- /27/ G.J. Ehnholm, T.E. Katila, O.V. Lounasma, P. Reivari, G.M. Kalvius und G.K. Shenoy, Z.Phys. 235 (1969)
- /28/ J.M. Baker und F.I.B. Williams, Proc.Roy.Soc. A264, 283 (1962)
- /29/ K. Baberschke, Z.Phys. 252, 65 (1972)
- /30/ M.A. Ruderman und C. Kittel, Phys.Rev. 96, 99 (1954)
- /31/ T. Kasuya, Prog.Theor.Phys. 16, 45 (1956)
- /32/ K. Yosida, Phys.Rev. 106, 893 (1957)

- /33/ F.J. van Steenwijk, Ph.D. Thesis, Rijksuniversiteit, The Netherlands (1976)
- /34/ J.S. Smart, G.T. Rado und H. Suhl, Magnetism III, 63, New York, Academic Press (1963)
- /35/ T.R. McGuire, D.E. Argyle, M.W. Shafer und J.S. Smart, Appl.Phys.Lett. 1, 17 (1962)
- /36/ G. Busch, P. Junod, M. Risi, O. Vogt, Proc.Inter.Conf.Semi Cond. Exeter, 727 (1962)
- /37/ A.J. Henderson, Jr. Gr.R. Brown, T.B. Reed, H. Meyer, Appl.Phys. 41, 946 (1970)
- /38/ E.L. Boyd, Phys.Rev. 145, 174 (1966)
- /39/ P. Fischer, H. Hölz, W. von Wartburg, Phys.Kondens Mat. 9, 249 (1969)
- /40/ J.B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", P. 149 J. Wiley, New York (1963)
- /41/ T. Kasuya, IBM J.Res.Develop. 14, 214 (1970)
- /42/ S. Methfessel, Z. angew.Phys. 8, 414 (1965)
- /43/ E. Bayer, W. Zinn, Z. angew.Phys. 32, 83 (1971)
- /44/ W. Zinn, J.de Physique 32, 724 (1971)
- /45/ K.H. Moder und W.E. Wallace, J.Chem.Phys. 49, 4 (1968)
- /46/ J.H. Wernick, H.J. Williams und A.C. Gossard, J.Phys.Chem.Solids 28, 271 (1967)
- /47/ F.J. van Steenwijk, H.Th. le Fever, R.C. Thiel und K.H.J. Buschow, 79, B, 604 (1975)
- /48/ R.C. Sherwood, H.J. Williams und J.H. Wernick, J.Appl.Phys. 35, 3 (1964)
- /49/ K.H.J. Buschow, W.J. Huiskamp, H.Th. le Fever, F.J. van Steenwijk und R.C. Thiel, J.Phys.: Solid State Phys. 9, 2207 (1976)
- /50/ C. Zener, Phys.Rev. 81, 440 (1951)
- /51/ P.G. de Gennes, J.Phys. Radium 23, 510 (1962)
- /52/ J.G. Stevens und V.E. Stevens, "Mössbauer Effect Data Index" Adam Hilger, London (1973)
- /53/ H. Prosser, P.E. Wagner, G. Wortmann, G.M. Kalvius und R. Wäppling, Hyperfeine Interactions, 1, 25 (1975)
- /54/ P.W. Bridgman, Proc.Am.Arts sci. 79, 127 (1951)
- /55/ H.T. Hall, Rev.Sci.Instr. 31, 125 (1950)
- /56/ P.F. Chester und G.O. Jones, Phil.Mag. 44, 1281 (1953)
- /57/ U.F. Klein, W.E. Buhl und W.B. Holzapfel, "Druckzelle für Mössbauer-messung bei tiefen Temperaturen und Drucken im 100 kbar-Bereich", Verhandl.DPG (VI) 7, 703 (1972)
- /58/ W.B. Holzapfel, Hochdruck-Physik, Physik in unserer Zeit, 3, 83 (1973)
- /59/ J.S. Schilling, U.F. Klein und W.B. Holzapfel, Rev.Sci.Instr. 45 (1974)
- /60/ L.D. Roberts, D.O. Patterson, J.O. Thomson und R.P. Levey, Phys.Rev. 179, 3 656 (1969)
- /61/ J. Wittig, Z.angew.Phys. 25, 319 (1968)
- /62/ U.F. Klein, Diplomarbeit, TU München (1972)

- /63/ K. Syassen, Dissertation, TH Stuttgart (1974)
- /64/ W.A. Basset und T. Takahashi, American Mineralogist 50, 1576 (1965)
- /65/ V.C. Shrivatava und R. Stevenson, Can.J.Phys. 46, 2703, (1968)
- /66/ P. Schwab und O. Vogt, Phys.Lett. 24A, 1242 (1967)
- /67/ K. Kojima, T. Komaru, T. Hirara und Y. Koi, J.Phys., Soc. Japan, 40, 6 (1976)
- /68/ Ch. Sauer, U. Köbler, W. Zinn und G.M. Kalvius, J.Physique Collq. 35, C6-269 (1974)
- /69/ U.F. Klein, J. Moser, G. Wortmann und G.M. Kalvius, Physica 86-88B, 118 (1977)
- /70/ G. Gert, Phys.Lett. 27A, 557 (1968)
- /71/ A.R. Williams, J. Kübler und Jr. C.D. Gellatt (wird veröffentlicht)
- /72/ J. Schilling, Pressure as a Parameter in Dilute Magnetic Alloys (wird veröffentlicht)
- /73/ N. Narath und D.W. Aldermann, Phys.Rev. 143, 328 (1966)
- /74/ B.N. Harmon und A.J. Freeman, Phys.Rev. B10, 1979 (1974)
- /75/ U.F. Klein, G. Wortmann und G.M. Kalvius, Solid State Comm. 18, 291 (1976)



Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und die zur Verfügung gestellten Mittel danke ich Herrn Professor Dr. S. Methfessel.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Professor Dr. G. Kaindl für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit sowie für die vielen hilfreichen Ratschläge, die wesentlich zum Fortgang dieser Arbeit beitrugen.

Ganz besonders danke ich Herrn Dr. H. Micklitz für sein stetes Interesse und für die zahlreichen Diskussionen. Für wertvolle Ratschläge und Gespräche möchte ich mich bei den Herren Professor Dr. M. Rosenberg und Professor Dr. W. Zinn bedanken..

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. J. Kübler für die Berechnung der Zustandsdichte von  $\text{LaSn}_3$  und für die eingehenden Diskussionen der Meßergebnisse zu danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Institutskollegen und Mitarbeitern der Werkstatt des Institutes Experimentalphysik IV für deren wertvolle Ratschläge und für die gute Zusammenarbeit.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD).



## LEBENS LAUF

Name: Mohsen Abd Elmeguid  
geb. 1. Januar 1946  
Geburtsort: Kairo, Ägypten  
Familienstand: ledig

Eltern: Vater: Mohammed Abd Elmeguid  
Mutter: Badiha Elsouwaf

1952 Einschulung  
1962 Abitur  
1962 - 1966 Physikstudium, Universität Kairo;  
B.Sc. degree  
1966 - 1967 Tätigkeit bei der Elektronikfirma  
(Nasser Co., Kairo)  
1967 - 1969 Militärdienst  
1969 - 1972 M.Sc. degree; Experimentalphysik  
"Study of Iron Rust by Mössbauer Effect"  
Al Azhar-Universität, Kairo  
1972 4 Monate Aufenthalt im Central Research  
Institute for Physics, Budapest  
Ende 1973 DAAD-Stipendium;  
Sprachkurs im Goethe-Institut, Iserlohn  
1974/75 Beginn der Doktorarbeit in der Ruhr-  
Universität Bochum, Institut für Experimentalphysik IV.

*Megid*





